

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANA ZİNCİRİNDE HETERO ATOM İÇEREN İMİN
POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Kevser TEMİZKAN

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: **22/07/2011**

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. İsmet KAYA

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

KEVSER TEMİZKAN tarafından **PROF. DR. İSMET KAYA** yönetiminde hazırlanan “**ANA ZİNCİRİNDE HETERO ATOM İÇEREN İMİN POLİMERLERİNİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU** ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İsmet KAYA

Danışman

Doç. Dr. Osman DAYAN

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Fatih DOĞAN

Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi: 22/ 07/ 2011

Prof. Dr. İsmet KAYA

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Kevser TEMİZKAN

TEŞEKKÜR

Öncelikle tez çalışmam sırasında ve hayatımın birçok noktasında beni yönlendiren, destekleyen, güven veren, bana yeni bir ufuk kazandıran ve en önemlisi de hayat tarzı ve bilimsel yönüyle benim için en doğru modeli teşkil eden, bilim insanı, çok değerli hocam, tez danışmanım Prof. Dr. İsmet KAYA' ya gönülden teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında manevi ve maddi desteklerini esirgemeyen, ablam ve abim diyebileceğim kadar bana yakınlıklarını hissettiren Uzm. Dilek ŞENOL BAHÇECİ ve Arş. Gör. Mehmet YILDIRIM' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Sadece çalışmalarım esnasında değil aynı zamanda hayatımın diğer zamanlarında da bütün samimiyetiyle yanımda olan, benim için birçok fedakarlıkta bulunan ve beni her noktada motive eden çok değerli arkadaşım Doktora Öğrencisi Aysel AYDIN' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca hep yanımda olan, benim için hiçbir zaman fedakarlıkta bulunmaktan sakınmayan tüm kalbimle sevdiğim aileme sonsuz şükranlarımı sunarım. Ayrıca dualarıyla bana her zaman destek olan, çok değer verdiğim babaannem, anneannem ve dedelerime en candan teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ve son olarak isimlerini buraya yazamayacağım kadar sayıları çok olan, benim için çok değerli büyüklerim, gönüldaşlarım, kardeşlerim, dostlarım ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kevser TEMİZKAN

SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
BBAEPD	2-(4-bromobenzilidenamino)-2-etilpropan-1,3-diol
Poli (BBAEPD-P)	Poli-2-(4-bromobenzilidenamino)-2-etilpropan-1,3-diil fenil polifosfonat
Poli (BBAEPD-Si)	Poli-N-(4-bromobenziliden)-3,6,9-trietil-4,8-polioksa-3,9-polisilandekan-6-amin
ENBAPD	2-etil-2-(4-nitrobenzilidenamino)propan-1,3-diol
Poli (ENBAPD-P)	Poli-2-etil-2-(4-nitrobenzilidenamino)propan-1,3-diil fenil polifosfonat
T _g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
ATR	(Attenuated Total Reflectance) Azalan Tam Yansıma
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
UV-vis	Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi
¹ H-NMR	Proton 1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹³ C-NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
DMA	Dinamik Mekanik Analiz
CV	Cyclic Voltammetry (Döngüsel Voltametri)
SEC	Size Exclusion Chromatography (Büyükölçü Ayırma Kromatografisi)
E _g	Optik Bant Boşluğu
E' _g	Elektrokimyasal Bant Boşluğu
HOMO	(Highest Occupied Molecular Orbital) En Yüksek Dolmuş Molekül Orbitali
LUMO	(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) En Düşük Enerjili Dolmamış Molekül Orbitali
PDI	Polidisperslik İndeksi

Simge**Açıklama** M_w

Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı

 M_n

Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı

ÖZET

ANA ZİNCİRİNDE HETERO ATOM İÇEREN İMİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Kevser TEMİZKAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA

22/07/2011, 54

Bu çalışmada ana zincirinde hetero atom içeren üç adet polimer ve iki adet Schiff bazı sentezlendi. Polimerlerin sentezi HCl eliminasyonu ile THF çözeltilisinde gerçekleştirildi. Bileşikler yaklaşık olarak %60 civarında verimlerle sentezlendi. Sentezlenen Schiff bazlarının ve polimerlerin yapı analizleri, termal özellikleri, floresans özellikleri araştırıldı. Monomer ve polimerlerin yapıları, FT-IR, ¹H-NMR, TG –DTG-DTA, DSC ve DMA yöntemleri ile aydınlatıldı. FT-IR ve ¹H-NMR analiz verilerine göre Schiff bazı ve polimerlerin yapılarında -HC=N- (azometin bağı) olduğu görüldü. Bileşiklerin floresans ölçümleri derişime bağı olarak metanolde gerçekleştirildi. Termogravimetrik analiz (TG) değerleri incelendiğinde polimerlerin monomerlerine göre daha kararsız oldukları belirlendi. Bu durum polimer zincirindeki silan ve fosfazen gruplarıyla açıklandı. Çözünürlük testi sonuçlarına göre sentezlenen tüm monomerlerin metanolde çözündüğü görüldü.

Anahtar Kelimeler: Polifosfazen, Polisilan, Schiff Bazı, Termal Analiz, Floresans.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IMINE POLYMERS CONTAINING HETERO ATOM IN MAIN CHAIN

Kevser TEMİZKAN

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School

Chair for Chemistry Thesis of Master of Science

Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

22/07/2011, 54

In this study, three imine polymers containing hetero atom in main chain and two Schiff bases synthesised. The syntheses of polymers were carried out with HCl elimination in THF solution. The yields of polymers were found approximately %60. The chemical structure, thermal and electrical analyses of synthesized Schiff bases and polymers were investigated. The structure of synthesized monomers and polymers were characterized by FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, TG –DTG-DTA, DSC and DMA methods. According to FT-IR and ¹H-NMR results, -HC=N- (azomethine) linkages have formed during polymerisation process. Also, fluorescence analysis of the compounds were carried out at different concentrations in methanol solution. When thermogravymetric (TG) analysis data were examined, synthesized polymers are more unstable than their monomers. This state was explained with silane and phosphosane groups into polymer chains. According to solubility test results, all of monomers synthesized were soluble in methanol.

Keywords: Polyphosphosane, Polysilane, Schiff Base, Thermal analysis, Fluorescence.

İÇERİK

	Sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
BÖLÜM 1 – GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2 – ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
2.1. Poliiminler.....	4
2.2. Polisilanlar.....	6
2.3. Polifosfazenler.....	7
BÖLÜM 3 – MATERYAL VE YÖNTEM.....	11
3.1. Materyal.....	11
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	11
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	11
3.2. Yöntem.....	12
3.2.1. 2-(4-bromobenzilidenamino)-2-etilpropan-1,3-diol (BBAEPD)'ün Sentezi.....	12
3.2.2. 2-etil-2-(4-nitrobenzilidenamino)propan-1,3-diol (ENBAPD)'ün Sentezi.....	12
3.2.3. 2-(4-bromobenzilidenamino)-2-etilpropan-1,3-diol (BBAEPD)'ün Poli-N-(4-bromobenziliden)-3,6,9-trietil-4,8-polioksa-3,9- polisilandekan-6-amin (Poli (BBAEPD-Si)) ve Poli-2-(4- bromobenzilidenamino)-2-etilpropan-1,3-diil fenil polifosfonat (Poli (BBAEPD-P)) Polimerlerinin Sentezi.....	13
3.2.4. 2-etil-2-(4-nitrobenzilidenamino)propan-1,3-diol (ENBAPD)'ün Poli-2-etil-2-(4 nitrobenzilidenamino) propan-1,3-diil fenil polifosfonatın (Poli (ENBAPD-P)) Polimerinin Sentezi.....	14
BÖLÜM 4-ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	16
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Analizleri.....	16

4.1.1. 2-etil-2-(4-nitrobenzilidenamino)propan-1,3-diol (ENBAPD) ve Onun Polimerinin FT-IR Analizi	16
4.1.2. 2-(4-bromobenzilidenamino)-2-etilpropan-1,3-diol (BBAEPD) ve Onun Polimerlerinin FT-IR Analizi	17
4.2. Sentezlenen Bileşiklerin UV Analizleri.....	18
4.2.1. 2-etil-2-(4-nitrobenzilidenamino)propan-1,3-diol (ENBAPD) ve Polimerinin UV Analizleri	18
4.2.2. 2-(4-bromobenzilidenamino)-2-etilpropan-1,3-diol (BBAEPD)'ün ve Polimerlerinin UV Analizleri	20
4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Özellikleri.....	21
4.4. Sentezlenen Bileşiklerin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Analizleri.....	22
4.4.1. Sentezlenen Maddelerin ¹ H-NMR Analizleri.....	22
4.4.1.1. ENBAPD'nin ¹ H-NMR Analizi.....	22
4.4.1.2. Poli (ENBAPD-P)'nin ¹ H-NMR Analizi.....	24
4.4.1.3. BBEAPD'nin ¹ H-NMR Analizi.....	25
4.4.1.4. Poli (BBAEPD-P)'nin ¹ H-NMR Analizi.....	27
4.4.1.5. Poli (BBEAPD-Si) 'nin ¹ H-NMR Analizi.....	28
4.4.2. Sentezlenen Bileşiklerin ¹³ C-NMR Analizleri.....	30
4.4.2.1. ENBAPD' nin ¹³ C-NMR Analizi.....	30
4.4.2.2. Poli (ENBAPD-P)' nin ¹³ C-NMR Analizi.....	32
4.4.2.3. BBEAPD' nin ¹³ C-NMR Analizi.....	33
4.4.2.4. Poli (BBAEPD-P)' nin ¹³ C-NMR Analizi.....	34
4.4.2.5. Poli (BBAEPD-Si)' nin ¹³ C-NMR Analizi.....	35
4.5. Sentezlenen Maddelerin Floresans Ölçümleri.....	36
4.6. Sentezlenen Bileşiklerin TG-DTA ve DSC Analizleri	41
4.6.1. BBAEPD ve ENBAPD' nin Termal Analizleri.....	41
4.6.2. Sentezlenen Poli (BBAEPD-P) Polimerinin TG-DTA ve DSC Analizleri.....	43
4.6.3. Sentezlenen Poli (ENBAPD-P) Polimerinin TG-DTA ve DSC Analizleri.....	44
4.6.4. Sentezlenen Poli (BBAEPD-Si) Polimerinin TG-DTA ve DSC Analizleri.....	45
4.7. Sentezlenen Polimerlerin DMA Analizleri.....	47

4.7.1. Sentezlenen Poli (BBAEPD-P)' nin DMA Analizi.....	47
4.7.2. Sentezlenen Poli (ENBAPD-P)' nin DMA Analizi.....	47
4.7.3. Sentezlenen Poli (BBAEPD-Si)' nin DMA Analizi.....	48
4.8. Sentezlenen Bileşiklerinlerin Fiziksel Özellikleri.....	48
4.9. Sentezlenen Bileşiklerin SEC Analizleri.....	49
BÖLÜM 5 – SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	50
KAYNAKLAR.....	51
Çizelgeler.....	I
Şekiller.....	II
Özgeçmiş.....	IV

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; makine, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir (Saçak, 2006).

Son zamanlarda, konjuge yapıli sistemler, esnek ve uzun alifatik zincirler içeren Schiff bazı polimerleri üzerine yapılan araştırmaların sayısı hız kazanmıştır. Bu tip polimerler, elektronik, sıvı kristal, termal dayanım, yüksek mekanik güç, metal iyonları ile bağ yapabilme özelliklerinden dolayı özel malzemelerin sentezlenmesine yardımcı olmaktadır (Grigoras 2004, Jenekhe 1991, Jenekhe 1994, Jenekhe 1995, Marvel 1950, Kwolek 1987, Wojtkonski 1987, Tarköy 1958, Bonsignore 1959, Rudzinski 1988, Serrano 1992).

Poliiazometinler, poli-Schiff bazıları veya poliiminler olarak da bilinirler. Bu polimerler için klasik sentez mekanizması öncelikle polikondenzasyon reaksiyonları temeline dayanır. Dialdehit ya da diketonlar diaminler ile kondenzasyon reaksiyonuna girerek Schiff bazı polimerlerini oluştururlar. Meydana gelen polimerlerin organik çözücülerdeki çözünürlükleri zayıf olmasına rağmen termal özellikleri oldukça iyidir ve birçok sahada kullanılmaktadırlar. Bu moleküllerin yapılarındaki konjugasyon ve çok sayıdaki aromatik heterosiklik halka nedeniyle termal dayanımı ve iletkenliği oldukça yüksektir. řu anda bu tarz polimerler ve onların türevleri ferromanyetik materyallerde, kondüktörlerde, yeni kompozit ve fotoelektronik maddelerde, manyetik rezonans görüntüleme potansiyel parlaklık ayarlayıcı olarak kullanılmaktadır.

Polimerler, çoğu noktada kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından küçük molekülü maddelerden ayrılırlar. Bu nedenle, polimerlerde gözlenen farklı davranışlar, küçük molekülü kimyasallar için zaman içerisinde geliştirilmiş tanımlamalar ya da kavramlarla açıklanamaz. Ayrıca, yeni bir bilim dalı olarak sayılabilecek polimer kimyası alanında yeni kavram ve açıklamalara ihtiyaç duyulmaktadır. Monomer, polimer, mol kütlesi dağılımı v.b. tanımlamalar bunlara örnek olarak verilebilir (Saçak 2004).

Poliazometinler polimerik Schiff bazları olarak adlandırılır. Bu polimerler sadece yüksek performanslı fiberler, termal kararlı, yüksek dayanımlı ve film şekline getirilebilir olmasından değil aynı zamanda umut verici yarı iletkenliklerinden dolayı da ilgi çekmiştir.

Poliazometinler; yapılarında çok sayıda azometin bağı bulunmasından dolayı güçlü protik asitlerden olan sülfürik asit, hidrojen florür, formik asit, kloro sülfonik asitlerde kolaylıkla çözünürler. Asitler içinde çözüldükten sonra azometin bağı hidroliz olur. Bu hidrolizin sonucunda ise polimer zincirlerinde yer alan azometin bağı rastgele yerlerden parçalanır (Morgan 1987, Jenekhe 1995). Parçalanma sülfürik asit içine dağılan poliazometinin hızlı bir şekilde renk değiştirmesi ve vizkozitesindeki değişimler ile rahatlıkla görülebilir.

Tüm poliazometinler, olağanüstü termal dayanıklılığa sahiptirler. Tereftaldehit ile alifatik diaminlerden sentezlenen konjuge olmayan poliazometinlerin renkleri beyazdır, termal dayanıklılığı ise azot ortamında 300 °C, hava ortamında ise 250 °C civarındadır (Grigoras 2001). Tamamıyla konjuge olan poliazometinlerin renkleri ise sarıdan siyaha kadar değişirken termal dayanımları da ciddi bir şekilde artar ve yaklaşık olarak 480-550 °C' ye kadar uzanır. Poliazometinler ayrıca radyasyona karşı dayanıklı olup radyasyonun şiddetiyle de termal dayanımı değişim göstermez.

Poliazometinlerin elektriksel özellikleri de mevcuttur. Bu özellikler hem teorik olarak hem de farklı yöntemler ile çalışılmıştır (Tatsuura 1993).

Aromatik poliazometinler sert çubuk tipinde moleküllerdir (Yang 1989). Termotropik mezofaz özellikleri nedeniyle molekül içinde hızlı bir yönelme söz konusu olur ve bu durum yüksek güce sahip fiberlerin oluşumuna katkı sağlar. Bu fiberler termoplastik polimerlerin güçlendirilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır (Hattori 1996, Hattori 1997).

Azometin bağının orto pozisyonunda hidroksi grubu bulunduran yarı esnek poliazometinler metal iyonları ile reaksiyona girerek polimer ve fiber yapının hem mekanik özelliklerini hem de elektriksel özelliklerini önemli ölçüde değiştirirken fiberlerin de güçlü kalmasına yardımcı olmaktadır (Serrano 1997, Pinol 1997).

Yapılan bu çalışmanın amacını;

I. İki farklı yan grup içeren aldehit monomerleriyle amin grubu içeren 2-amino-2-etil-1,3-propandiol'ün reaksiyonundan Schiff bazı sentezi.

II. OH grubu içeren iki farklı Schiff bazıyla iki farklı dihalojenür bileşiğinin reaksiyonundan polimer sentezi ve bileşiklerin spektroskopik, termal ve yapı analizlerinin gerçekleştirilmesi şeklinde özetleyebiliriz.

BÖLÜM 2

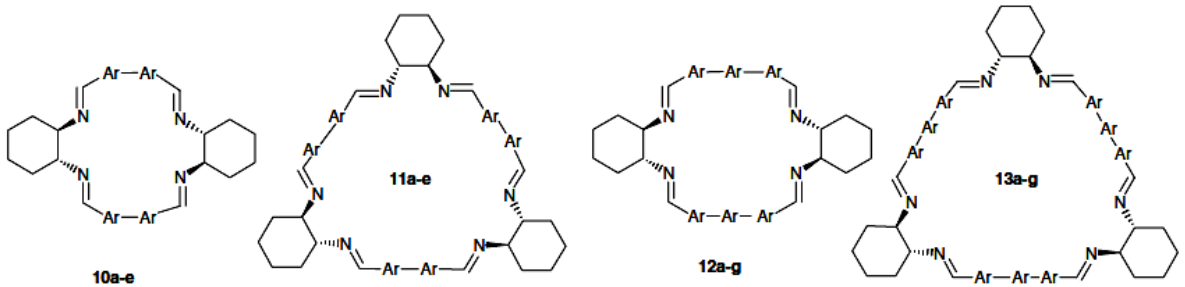
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Poliiminler

Schiff Bazı polimerleri ya da poliimin olarak bilinen poliazometinler, Adams ve Bullock (1923) tarafından ilk kez sentezlenmiş ve bununla birlikte tamamen yeni bir polimer sınıfı ortaya çıkmıştır. Elde edilen polimerlerin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi, yapılarının sert olması nedeniyle 350 °C altında da erimemesine neden olmuştur.

Ayman (2006), hidroksi benzaldehit türevleri ile fenilen diaminlerin kondenzasyonu sonucunda bir dizi Schiff bazı elde etmiş daha sonra ise bu Schiff bazlarının epiklorhidrin ile reaksiyonlarından epoksi reçinelerini elde etmiş ve reçinelerin termal dirençleri ile korozyon dirençlerini değerlendirmiştir. Yapılan bu çalışmada yüksek termal dayanıma sahip poli (Schiff bazı) epoksi reçinelerinin kaplama endüstrisinde kullanılabileceğini göstermiştir.

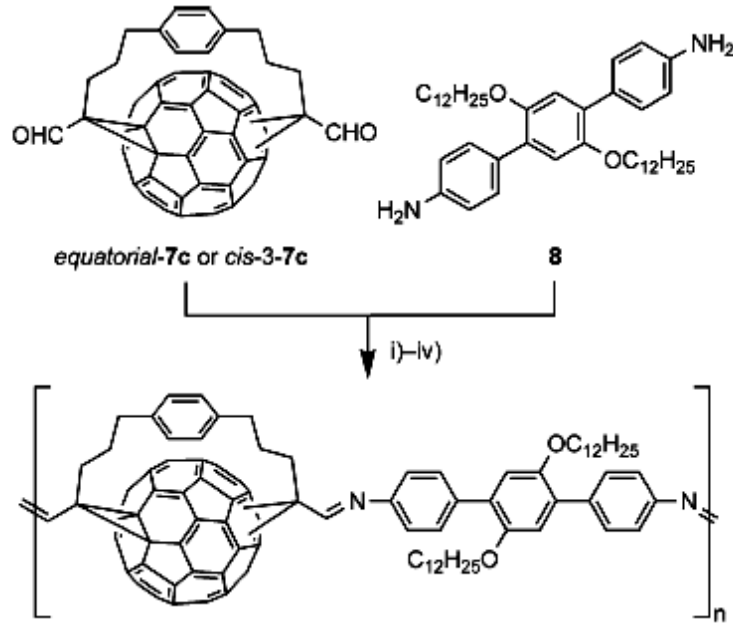
Kuhnert (2005), çalışmasında [2+2] ve [3+3] siklo katılmaları ile elde edilen makrosiklik poliazometinleri sentezlemeyi başarmıştır. Elde edilen makrosiklik yapıların bünyesinde bulunan hetero atomlardan dolayı metal iyonları ile kompleks oluşturabileceğini ve organik sentezlerde kiral merkezlerin aydınlatılması konusunda yardımcı olabileceğini belirtmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Azometin bağı içeren makrosiklik yapılar.

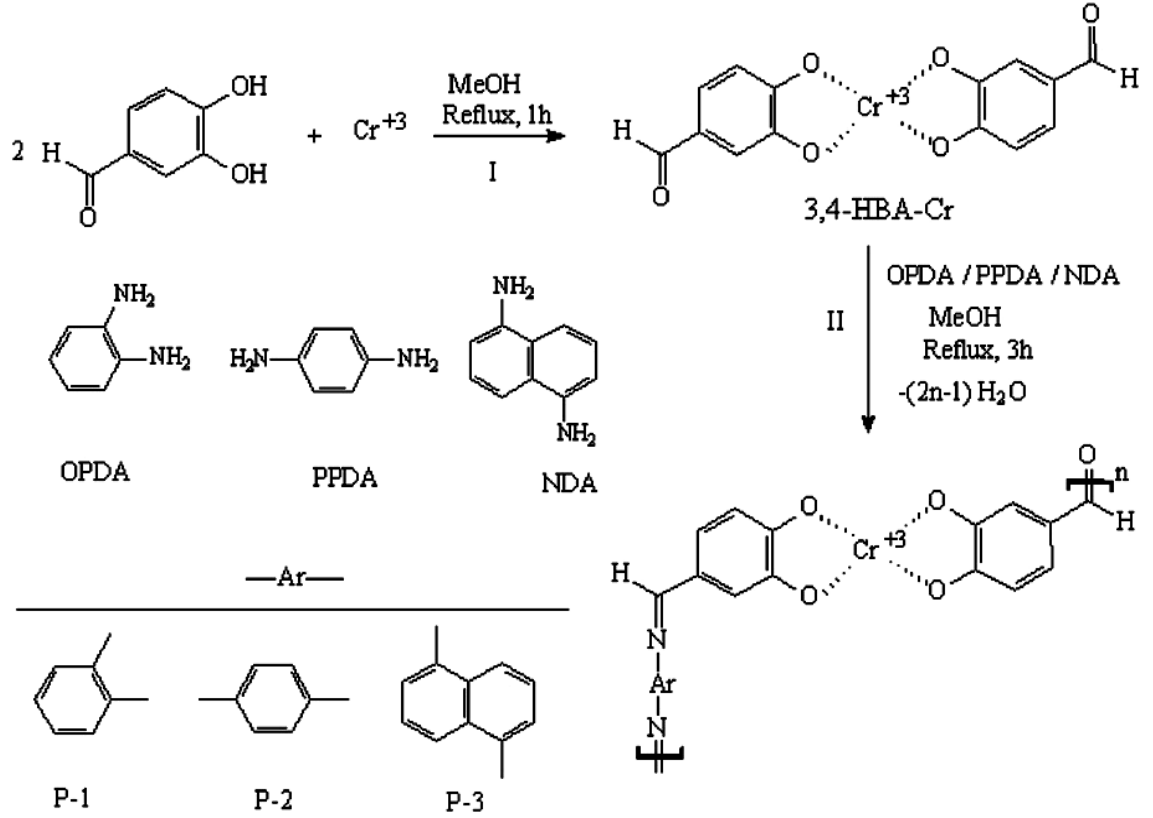
Japon bilim adamlarından Hiroshi (2006), çalışmasında C₆₀ fulleren grubu içeren poliazometinler sentezlemişler ve sentezlenen bileşiklerin özel organik sentez işlemlerinde

bölge seçici özelliğinin olduğunu göstermiştir (Şekil 2).



Şekil 2. C₆₀ fullerene içeren poliazometin eter bileşiği.

Kaya ve Yıldırım'ın (2009) yaptığı bir çalışmada Cr (III) iyonu içeren koordinasyon polimerleri sentezlemiştir. Yapılar FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ve SEC teknikleriyle aydınlatılırken termal bozunmalar TG-DTA ve DSC teknikleriyle belirlemiştir. CV ölçümleriyle HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve elektro-kimyasal bant boşlukları hesaplandı. Elde edilen sonuçlara göre sentezlenen bu şelat polimerlerinin yarı iletken polikonjuge yapıya sahip olduğu görüldü. Sentezlenen bileşiklerin konjuge yapılarından dolayı gaz sensörlerinin yapımında kullanılabileceği gösterilmiştir. Elde edilen poliazometin eterlerin krom iyonu ile reaksiyonundan termal dayanımı yüksek olan bir polimer başarıyla sentezlenmiştir (Şekil 3).

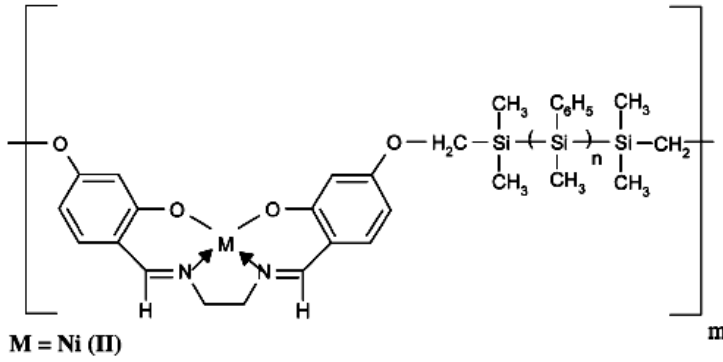


Şekil 3. Polimerlerin sentezi.

2.2. Polisilanlar

İlk polisilan türevleri 1920' lerin başlarında Kipping tarafından difenildiklorosilanın sodyum metali ile kondenzasyonundan elde edilmiştir. Bu çalışmadan sonra Burkhard benzer bir yöntem izleyerek basit dialkil türevi olan polidimetilsilani elde etmiştir. 1970' lerin sonlarında birçok araştırmacının izlediği farklı yöntemlerle molekül ağırlığı oldukça yüksek polisilan türevleri sentezlenmiştir.

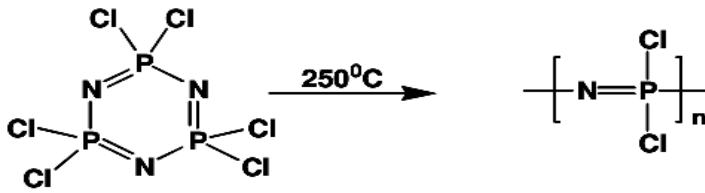
Sacarescu ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada polikondenzasyon reaksiyonuyla yeni bir koordinasyon polimeri sentezlenmiş ve metal kompleksi IR, ¹H-NMR and UV-Vis spektral yöntemleri, GPC ve TGA teknikleriyle açıklanmıştır (Sacarescu 2003).



Şekil 4. Polisisilan - metal kompleksinin kimyasal yapısı.

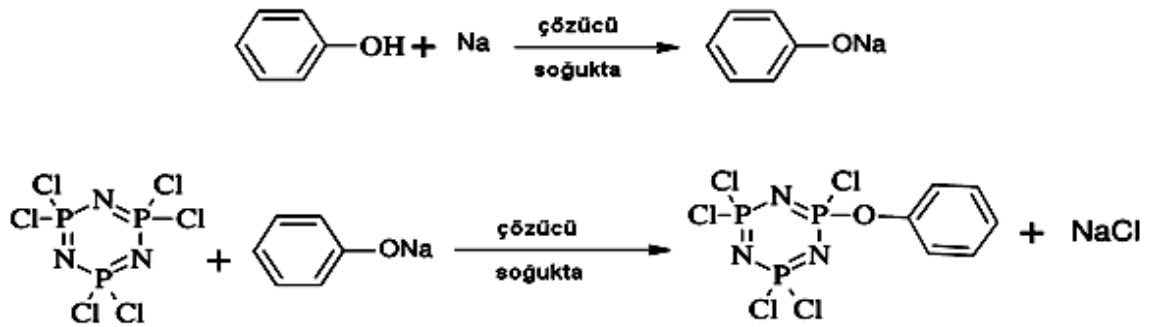
2.3. Polifosfazenler

Polifosfazenlerin genel sentez yöntemi hekzeklorotрифosfazenin termal olarak halka açılma yolu ile polidiklorofosfazen eldesidir (Şekil.5). Bu yöntem Alcock ve Kugel tarafından 1965 yılında geliştirilmiştir.



Şekil 5. Polifosfazenlerin halka açılma reaksiyonu.

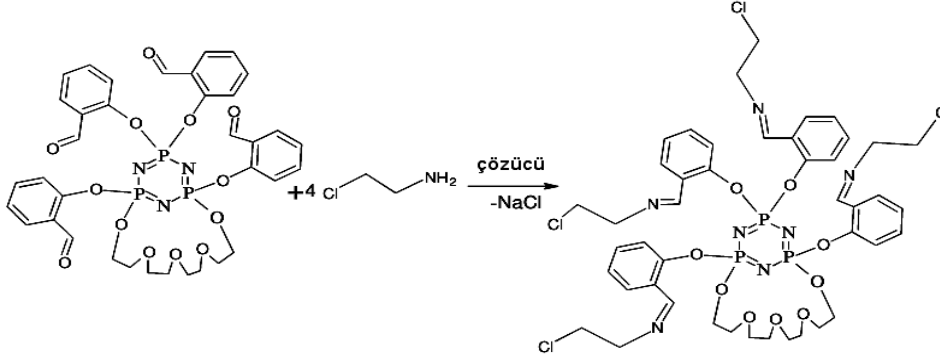
Halofosfazenlerin fenollerle yerdeğiştirme reaksiyonuyla fenoksi fosfazenler elde edilir. Fenolle metalik Na' un reaksiyonundan fenolatlar oluşturulur (Allcock 1972) (Şekil 6). Daha sonra halofosfazenlerle reaksiyonundan fenoksifosfazenler elde edilir.



Şekil 6. Halofosfazenin fenolatlarla reaksiyonu.

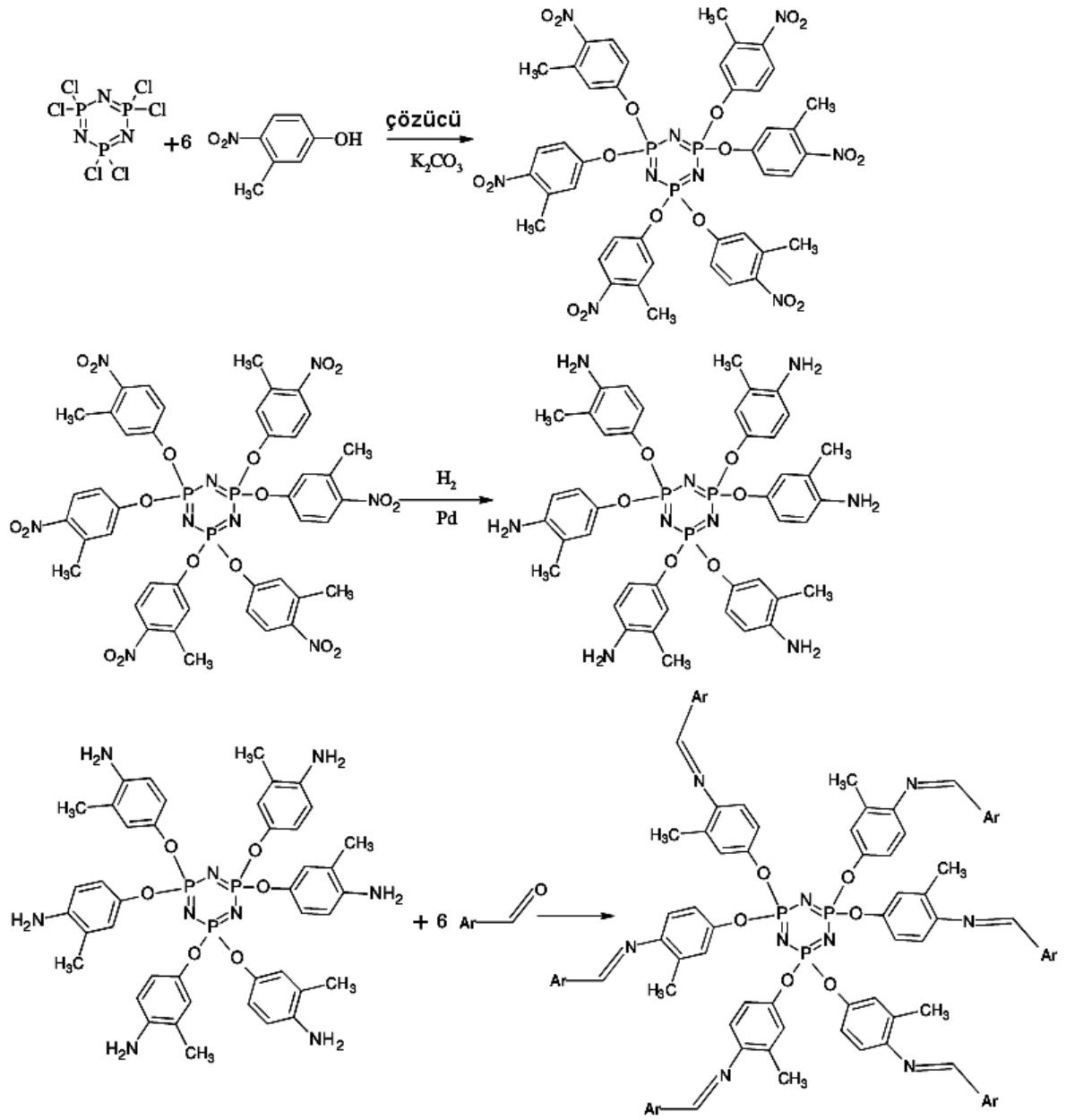
İmin grubu taşıyan organofosfazenler literatürde üç şekilde sentezlenmiştir.

Birincisi, karbonil taşıyan fenoksi fosfazenlerin Şekil 7’deki gibi sentezlenmesidir (Siwy, 2006).



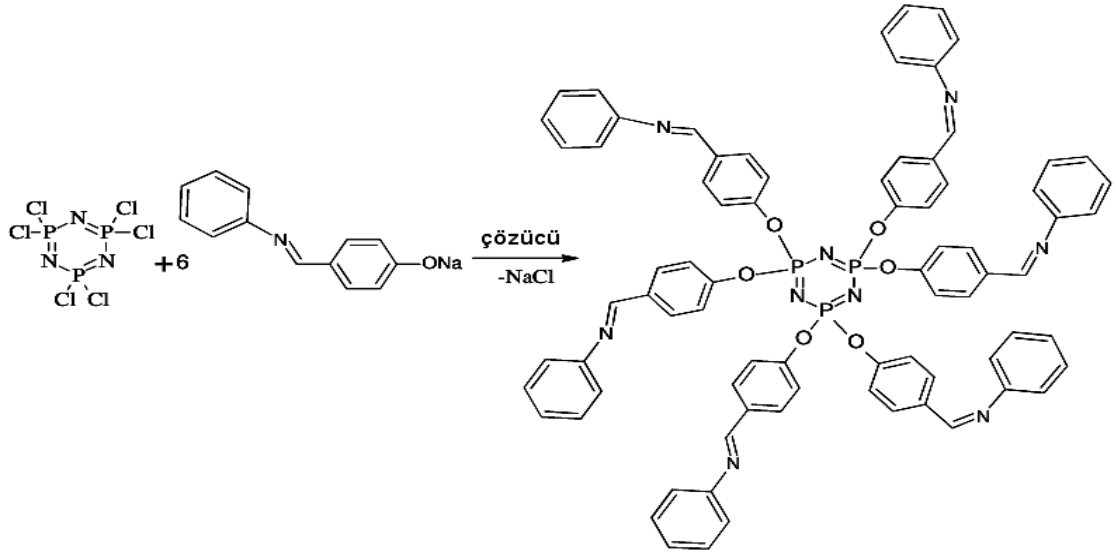
Şekil 7. Karbonil taşıyan fosfazenlerle aminlerin reaksiyonundan imin taşıyan fosfazen sentezi.

İkincisi, nitro grubu taşıyan fenoksi fosfazenlerdeki nitro grubunun amine indirgenmesi sonucunda oluşan amino fenoksi fosfazenlerin aldehitle reaksiyonundan Şekil 8’ deki gibi sentezlenmesidir (Bertani ve Facchin 1989).



Şekil 8. Nitro taşıyan fosfazenlerdeki nitronun amine dönüştürülmesi ve aldehitlerle reaksiyonundan imin taşıyan fosfazen sentezi.

Üçüncüsü hidroksil taşıyan Schiff bazlarının Şekil 9’ daki gibi halofosfazenlerle reaksiyonuyla elde edilmesidir (Odabaşoğlu ve ark. 1999).



Şekil 9. Halofosfazenlerin hidroksi taşıyan imin bileşiklerle reaksiyonundan imin taşıyan fosfazen sentezi.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

4-brom benzaldehit (Alfa Aesar), 4-nitro benzaldehit (Fluka Analytical-Sigma Aldrich), 2-amino-2-etil-1,3-propandiol (Alfa Aesar), diklor dietil silan (Sigma Aldrich), fenil fosfodikloridat (Lancaster-Alfa Aesar), sodyum karbonat (Na_2CO_3) (Merck) temin edilip bileşiklerin sentezinde reaktif olarak kullanıldı. Metanol, etanol, THF, DMF, DMSO, aseton, kloroform, n-heksan, toluen, asetonitril Merck firmasından temin edildiği şekliyle kullanıldı.

Deney Düzenekleri ve Cam malzemeler: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Polimer Araştırma Laboratuvarından temin edildi.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

İnfrared (FT-IR) Spektrofotometresi: Perkin Elmer FT-IR Spectrum One (ATR örnekleme aksesuarlı), UV-Vis Spektrofotometresi: Specord 210 Analytikjena, Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC): Pyris Sapphire Sistem Perkin Elmer, Dinamiksel Mekanik Analiz (DMA): Perkin Elmer Pyris Diamond DMA 115V, Taramalı Voltametri: CH instruments 660 C Electrochemical Analyzer, Floresans ölçümleri: Shimadzu Spectrofluorophotometer RF-5301 PC, Büyüklükçe Ayırma (SEC) Kromatografisi: Shimadzu VP-10A, Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA): Diamond sistem Perkin Elmer, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Polimer Analiz Laboratuvarı, ÇANAKKALE.

Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi: ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Bruker AC FT-NMR ^1H -NMR (400 MHz, DMSO, $\text{Si}(\text{Me})_4$ iç standart) ve ^{13}C -NMR (100,6 MHz, DMSO, $\text{Si}(\text{Me})_4$ iç standart), Fatih Üniversitesi, İSTANBUL.

Kimyasal ve cam malzemelerin kurutulması işlemlerinde Memmert marka Etüv, karıştırma ve ısıtma işlemleri için VELP marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, tartımlar için “AND GF600” markalı elektronik terazi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Polimer Araştırma Laboratuvarı, ÇANAKKALE.

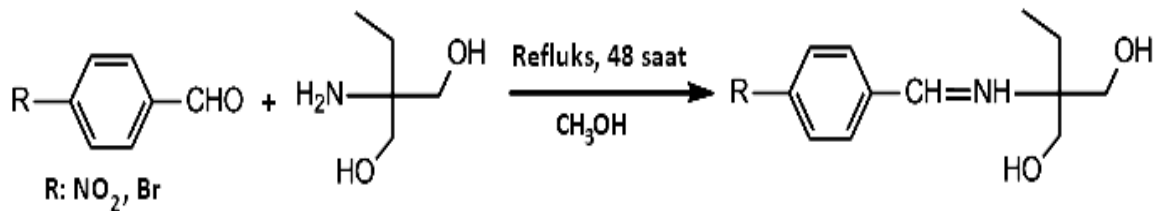
3.2. Yöntem

3.2.1. 2-(4-bromobenzilidenamino)-2-etilpropan-1,3-diol (BBAEPD)'ün Sentezi

2,59 g (14 mmol) 4-brom benzaldehyt ve 1,66 g (14 mmol) 2-amino-2-etil-1,3-propandiol 20 mL metanol içinde çözülerek iki boyunlu bir reaksiyon balonuna alındı. Balona geri soğutucu bağlandı. Reaksiyon karışımı 48 saat geri soğutucu altında kaynatıldı ve daha sonra reaksiyon oda sıcaklığına getirildi. Çözücünün uçması sağlandı ve Schiff bazı katı halde edildi (Şekil 10). Elde edilen ürünü saflaştırmak için hekzan kullanıldı ve reaksiyona girmeyen 4-brom benzaldehyt ve 2-amino-2-etil-1,3-propandiol ortamdan uzaklaştırıldı. Çökelek süzülerek ayrıldı ve vakum etüvünde 40° C' de bir gün boyunca kurutulduktan sonra tartıldı, (Verim % 62).

3.2.2. 2-etil-2-(4-nitrobenzilidenamino)propan-1,3-diol (ENBAPD)'ün Sentezi

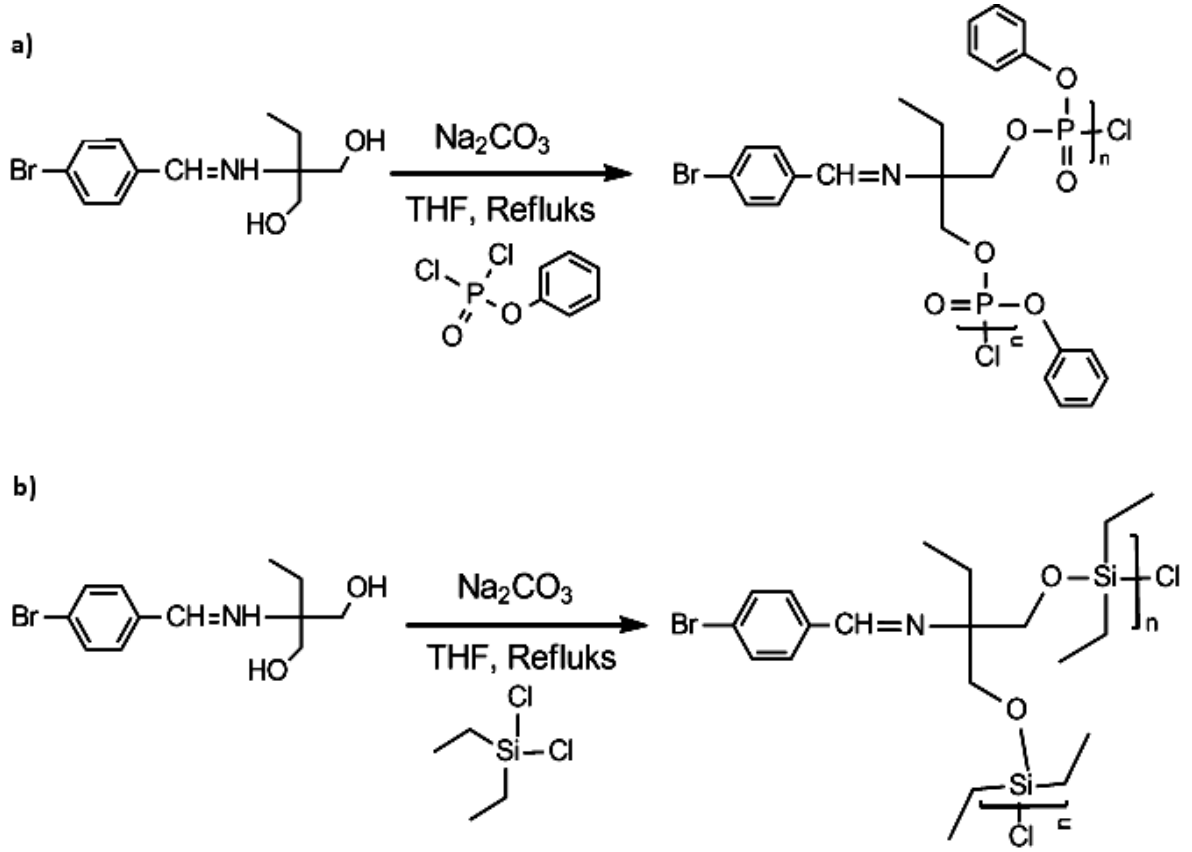
2,11 g (14 mmol) 4-nitro benzaldehyt ve 1,67 g (14 mmol) 2-amino-2-etil-1,3-propandiol 20 mL metanol içinde çözülerek iki boyunlu bir reaksiyon balonuna alındı. Balona geri soğutucu bağlandı. Reaksiyon karışımı 48 saat geri soğutucu altında kaynatıldı, reaksiyon oda sıcaklığına getirildi. Çözücünün uçması sağlandı ve Schiff bazı katı halde edildi (Şekil 10). Elde edilen ürünü saflaştırmak için hekzan kullanıldı ve reaksiyona girmeyen 4-nitro benzaldehyt ve 2-amino-2-etil-1,3-propandiol uzaklaştırıldı. Çökelek süzülerek ayrıldı ve vakum etüvünde 40 °C' de bir gün boyunca kurutulduktan sonra tartıldı, (Verim % 59). Sentezlenen Schiff bazlarının genel sentez şemaları Şekil 10' da verildi.



Şekil 10. Schiff Bazlarının genel sentezi.

3.2.3. 2-(4-bromobenzilidenamino)-2-etilpropan-1,3-diol (BBAEPD) 'ün Poli-N-(4-bromobenziliden)-3,6,9-trietil-4,8-polioksa-3,9-polisilandekan-6-amin (Poli (BBAEPD-Si)) ve Poli-2-(4-bromobenzilidenamino)-2-etilpropan-1,3-diil fenil polifosfonat (Poli (BBAEPD-P)) Polimerlerinin Sentezi

1,43 g (5 mmol) 2-(4-bromobenzilidenamino)-2-etilpropan-1,3-diol 20 mL THF içinde çözülerek iki boyunlu ve iki tane reaksiyon balonuna ayrı ayrı tartıldı. Balonlara geri soğutucu bağlandı. Çözeltilerin üzerine 1,104 g (8 mmol) Na₂CO₃ eklendi. Reaksiyon karışımları 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı ve karışımlar üzerine 1,05 g (5 mmol) fenil fosfat diklorat (Şekil 11-a) ve 0,785 g (5 mmol) diklordietilsilan (Şekil 11-b) ayrı ayrı eklendi. Reaksiyonlar 7 saat boyunca kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışımlar 5-10 °C sıcaklıktaki 100 mL buzlu saf su içerisine dökülerek çöktürüldü. Beyaz ve sarı iki farklı çökelek yıkama işlemine tabi tutuldu. Hekzan kullanılarak reaksiyona girmeyen reaktifler ortamdaki uzaklaştırıldı. Çökelekler ayrı ayrı süzülerek ayrıldı, vakum etüvünde 40 °C' de 3 saat kurutulduktan sonra tartıldı. Sentezlenen polimerlerin sentez aşamaları Şekil 11-a,b' de verildi. Poli (BBAEPD-Si) için verim; % 56, Poli (BBAEPD-P) için verim; % 61 olarak bulundu.

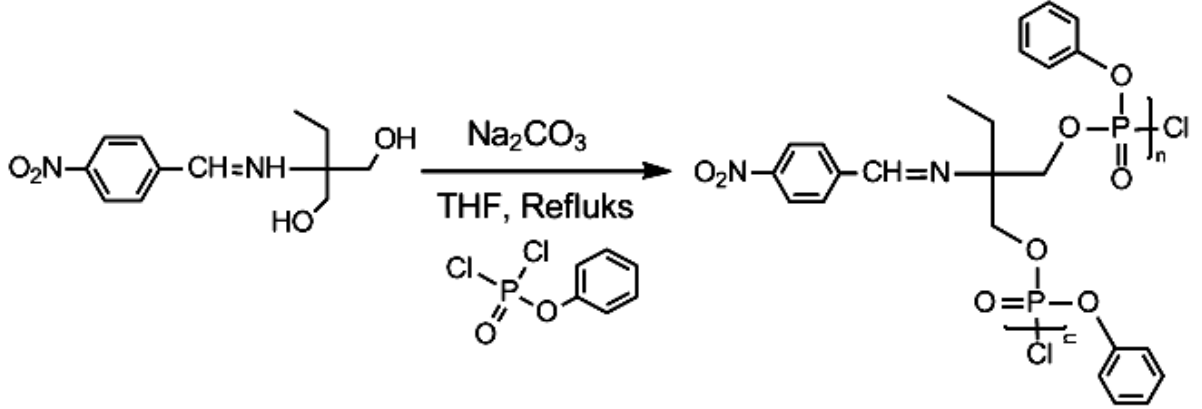


Şekil 11. 2-(4-bromobenzilidenamino)-2-etilpropan-1,3-diol'ün brom polimerlerinin a) Poli-2-(4-bromobenzilidenamino)-2-etilpropan-1,3-diil fenil polifosfonat b)Poli-N-(4-bromobenziliden)-3,6,9-trietil-4,8-polioksa-3,9-polisilandeklan-6-amin'in sentezi.

3.2.4. 2-etil-2-(4-nitrobenzilidenamino)propan-1,3-diol (ENBAPD)'ün Poli-2-etil-2-(4 nitrobenzilidenamino) propan-1,3-diil fenil polifosfonatın (Poli (ENBAPD-P)) Polimerinin Sentezi

1,12 g (5 mmol) 2-(4-nitrobenzilidenamino)-2-etilpropan-1,3-diol 20 mL THF içinde çözümlenerek iki boyunlu reaksiyon balonuna alındı ve geri soğutucuya bağlandı. Çözeltinin üzerine 1,104 g (8 mmol) Na_2CO_3 eklendi. Reaksiyon karışımı 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı ve üzerine 1,05 g (5 mmol) fenil fosfat diklorat eklendi. Reaksiyon 7 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım $5-10\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki 100 mL buzlu saf su içerisine dökülerek çöktürüldü. Oluşan sarı çökelek yıkama işlemine tabi tutuldu. Hekzan kullanılarak reaksiyona girmeyen reaktifler uzaklaştırıldı.

Çökelek süzülerek ayrıldı ve vakum etüvünde 40 °C’ de 3 saat kurutulduktan sonra tartıldı. Sentezlenen polimerin sentez aşamaları Şekil 12’ de verildi. Poli (ENBAPD-P) için verim: % 60.



Şekil 12. Poli-2-(4-bromobenzilidenamino)-2-etilpropan-1,3-diol (Poli (ENBAPD-P))’ün polimerinin sentezi.

Sentezlenen ENBAPD, Poli (ENBAPD-P), BBAEPD, Poli (BBAEPD-P) ve Poli (BBAEPD-Si) bileşiklerinin ¹H-NMR spektrumları Bruker AC FT-NMR cihazıyla 25°C’ de çözücü olarak DMSO-d₆ kullanılarak alındı. İç standart olarak ise Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı.

Si(Me)₄ (TMS)’in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz lik bir cihazla ENBAPD, Poli (ENBAPD-P), BBAEPD, Poli (BBAEPD-P) ve Poli (BBAEPD-Si) bileşiklerinin ¹³C-NMR analizi gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötero DMSO-d₆ kullanıldı.

Sentezlenen bileşiklerin metanolde farklı derişimlerdeki çözeltilerinin yayınım, uyarım ve floresans şiddeti değerleri, Shimadzu Spektroflorofotometre RF-5301 PC cihazı kullanılarak ölçüldü.

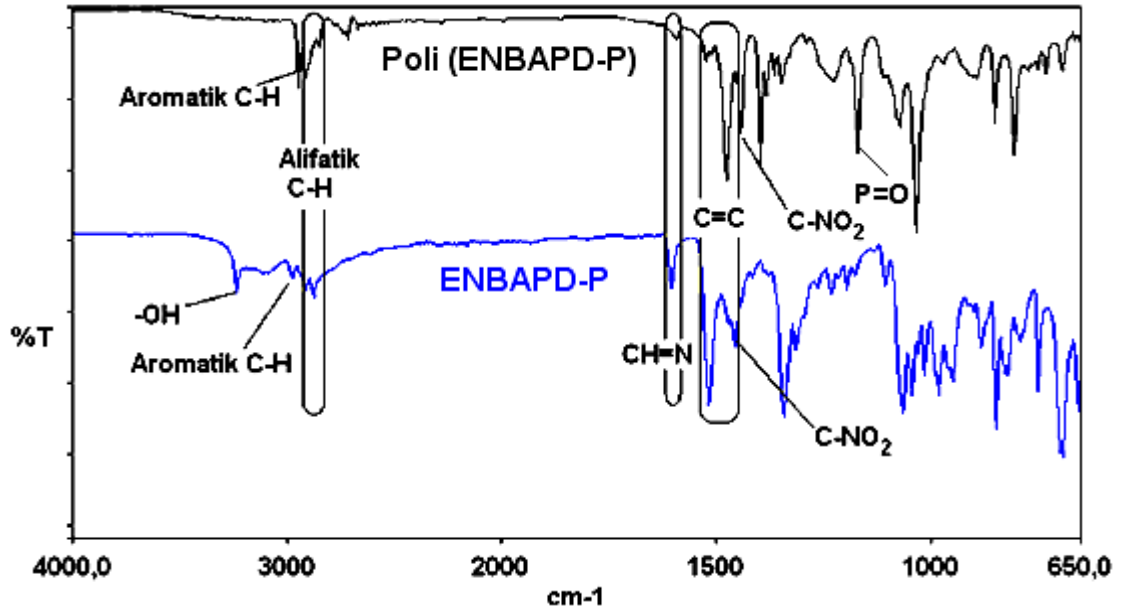
Dinamik mekanik analizler Perkin Elmer Pyris Diamond DMA 115V cihazıyla yapıldı. Ölçümler tekli destek tekniği kullanılarak 1 Hz frekansla 20-300 °C aralığında gerçekleştirildi. Örnekler 0.5 g polimerin titanyum hücre (Triton Technology Ltd., İngiltere) içine konulup her iki ucundan bastırılmasıyla hazırlandı.

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Analizleri

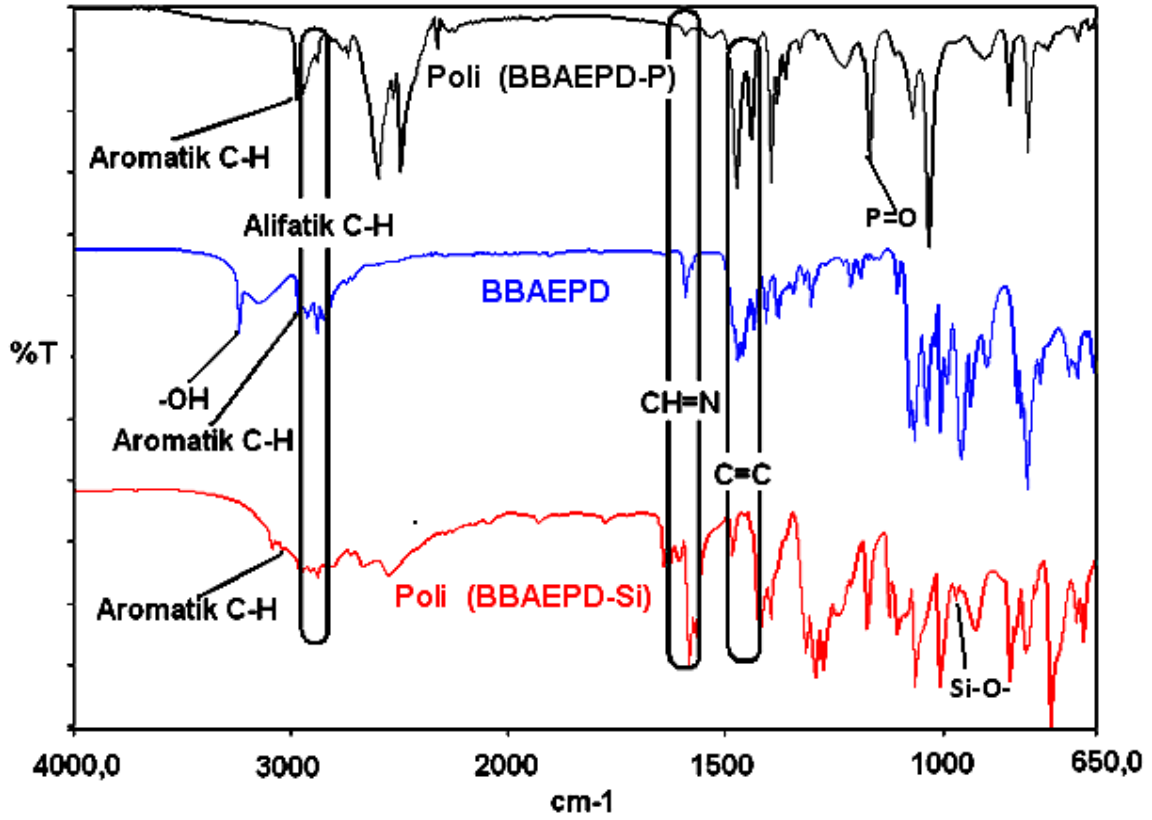
4.1.1. 2-etil-2-(4-nitrobenzilidenamino)propan-1,3-diol (ENBAPD) ve Onun Polimerinin FT-IR Analizi



Şekil 13. ENBAPD ve Poli (ENBAPD-P)'in FT-IR spektrumları.

Sentezlenen 2-etil-2-(4-nitrobenzilidenamino)propan-1,3-diol (ENBAPD)'ün ve polimerine ait FT-IR spektrumları Şekil 13'de incelendiğinde beklenen karakteristik pikler net bir şekilde görüldü. ENBAPD'ün FT-IR spektrumunda -OH grubuna ait pik değeri 3235 cm^{-1} , aromatik C-H'lara ait pikler 3083 cm^{-1} , alifatik C-H'lara ait pikler 2876 ve 2912 cm^{-1} de görüldü. Ayrıca, CH=N piki 1604 cm^{-1} , C=C piki 1518 ve 1470 cm^{-1} , C-NO₂ piki 1456 cm^{-1} de görüldü. Poli (ENBAPD-P)'ün FT-IR spektrumunda aromatik C-H'lara ait pikler 3039 cm^{-1} , alifatik C-H'lara ait pikler 2979 ve 2946 cm^{-1} de görüldü. Ayrıca, CH=N piki 1593 cm^{-1} , C=C piki 1524 ve 1475 cm^{-1} , C-NO₂ piki 1444 cm^{-1} de görüldü. Polimerde 1172 cm^{-1} 'de görülen pikin P=O' e ait olduğu görüldü (Saint-Andre, 2011).

4.1.2. 2-(4-bromobenzilidenamino)-2-etilpropan-1,3-diol (BBAEPD) ve Onun Polimerlerinin FT-IR Analizi



Şekil 14. BBAEPD, Poli (BBAEPD-Si) ve Poli (BBAEPD-P)'in FT-IR spektrumları.

Sentezlenen 2-(4-bromobenzilidenamino)-2-etilpropan-1,3-diol (BBAEPD)'ün ve polimerlerine ait FT-IR spektrumları Şekil 14' de incelendiğinde beklenen karakteristik pikler net bir şekilde görüldü. BBAEPD'ün FT-IR spektrumunda -OH grubuna ait pik değeri 3241 cm⁻¹, aromatik C-H' lara ait pikler 3152 cm⁻¹, alifatik C-H' lara ait pikler 2926 ve 2883 cm⁻¹ de görüldü. Ayrıca, CH=N piki 1593 cm⁻¹, C=C piki 1473 ve 1470 cm⁻¹' de görüldü. Poli (BBAEPD-P)'ün FT-IR spektrumunda aromatik C-H' lara ait pikler 3027 cm⁻¹, alifatik C-H' lara ait pikler 2978 ve 2945 cm⁻¹ de görüldü. Ayrıca, CH=N piki 1603 cm⁻¹, C=C piki 1524 ve 1475 cm⁻¹' de görüldü. Poli (BBAEPD-Si)' ün FT-IR spektrumunda aromatik C-H' lara ait pikler 3043 cm⁻¹, alifatik C-H' lara ait pikler 2957 ve 2878 cm⁻¹ de görüldü. Ayrıca, CH=N piki 1606 cm⁻¹, C=C piki 1585 ve 1571 cm⁻¹' de görüldü. Poli (BBAEPD-Si) polimerinde 972 cm⁻¹' deki pikin Si-O' ya ait olduğu (Güneş, 2006) görüldü. Poli (BBAEPD-P) polimerinde 1177 cm⁻¹' deki pikin ise P=O' e ait olduğu görüldü (Saint-Andre, 2011).

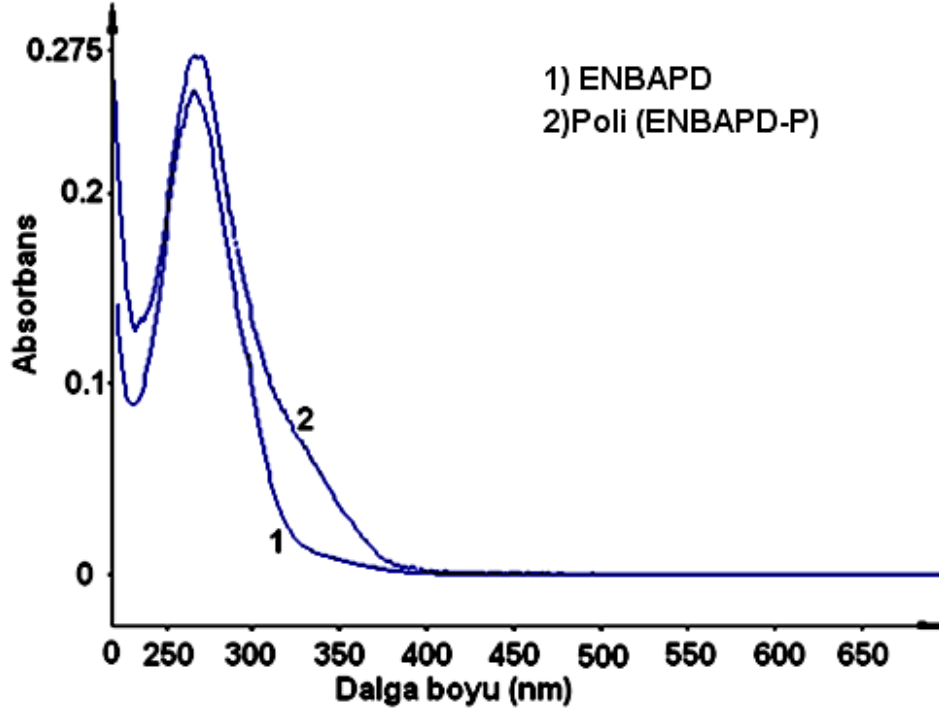
Çizelge 1. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR verileri

Bileşikler	Fonksiyonel gruplar (cm ⁻¹)					
	-OH	Alifatik -CH	Aromatik -CH	CH=N	C=C	C-NO ₂
ENBAPD	3235	2876,2912	3083	1604	1470,1518	1456
Poli (ENBAPD-P)	-	2979, 2946	3039	1593	1524, 1475	1444
BBAEPD	3241	2926, 2883	3152	1593	1473, 1470	-
Poli (BBAEPD-P)	-	2978, 2945	3027	1603	1524, 1475	-
Poli (BBAEPD-Si)	-	2957, 2878	3043	1606	1585, 1571	-

4.2. Sentezlenen Bileşiklerin UV Analizleri

4.2.1. 2-etil-2-(4-nitrobenzilidenamino)propan-1,3-diol (ENBAPD) ve Polimerinin UV Analizleri

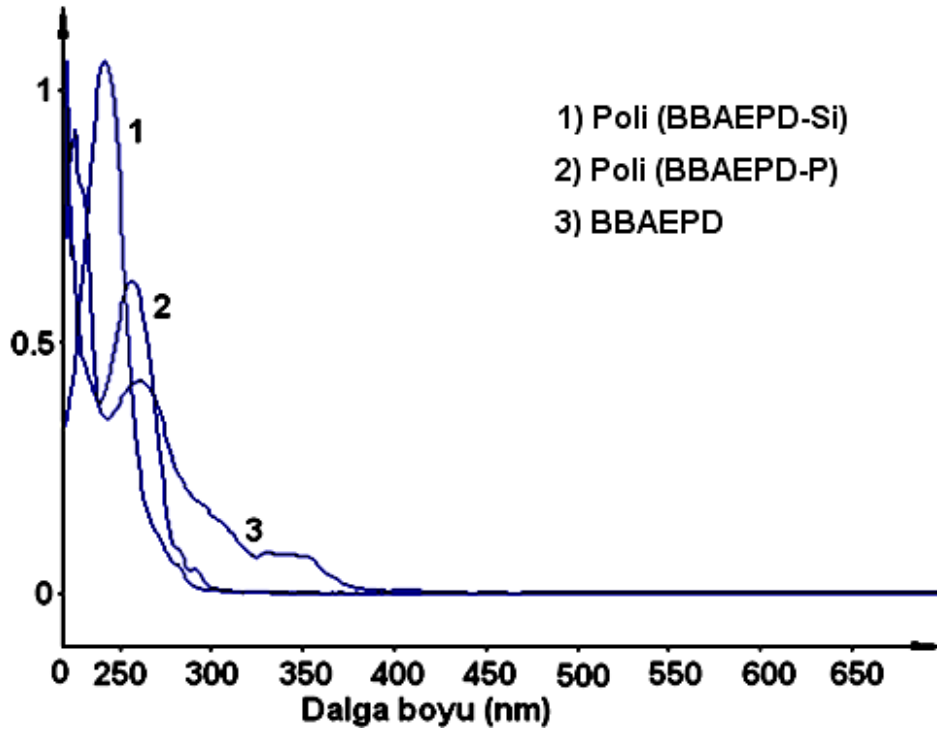
UV-vis spektral analizi ENBAPD, Poli (ENBAPD-P), BBAEPD, Poli (BBAEPD-P), Poli (BBAEPD-Si) için metanol kullanılarak, 25 °C’ de gerçekleştirildi. UV spektrumlarından sentezlenen bileşikler için λ_{max} değerleri ile optik band boşlukları (E_g) hesaplandı. Hesaplanan λ_{max} , λ_{onset} ve optik band boşluğu değerleri Çizelge 2’ de verildi.



Şekil 15. ENBAPD ve Poli (ENBAPD-P) Polimerinin UV Spektrumları.

Sentezlenen ENBAPD ve Poli (ENBAPD-P) bileşiklerine ait sırasıyla λ_{\max} değerleri 270 ve 265 nm olarak bulundu. Sentezlenen ENBAPD ve Poli (ENBAPD-P)' e ait absorpsiyon spektrumları Şekil 15' de verildi.

4.2.2. 2-(4-bromobenzilidenamino)-2-etilpropan-1,3-diol (BBAEPD)'ün ve Polimerlerinin UV Analizleri



Şekil 16. BBAEPD ve Polimerlerinin UV Spektrumları.

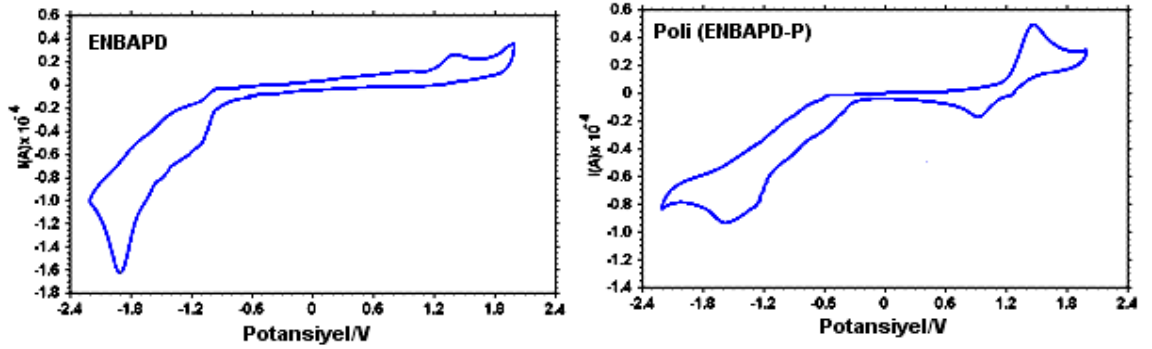
Sentezlenen BBAEPD, Poli (BBAEPD-P) ve Poli (BBAEPD-Si) bileşiklerine ait sırasıyla λ_{\max} değerleri 226, 256; 261 ve 241 nm olarak bulundu. Sentezlenen BBAEPD, Poli (BBAEPD-P) ve Poli (BBAEPD-Si)'e ait absorpsiyon spektrumları Şekil 16' da verildi.

Çizelge 2. Sentezlenen bileşiklere ait λ_{\max} , λ_{onset} , HOMO, LUMO, optik ve elektrokimyasal bant boşluğu değerleri

Bileşikler	λ_{\max} (nm)	E_g (eV)	λ_{onset} (nm)	LUMO (eV)	HOMO (eV)	(E'_g) (eV)
ENBAPD	270	3.74	332	-2.49	-5.79	3.30
Poli (ENBAPD-P)	265	3.30	376	-2.82	-5.86	3.04
BBAEPD	226, 256	3.30	377	-2.68	-5.77	3.09
Poli (BBAEPD-P)	261	4.14	300	-2.82	-5.89	3.07
Poli (BBAEPD-Si)	241	4.29	289	-2.67	-5.30	2.63

4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Özellikleri

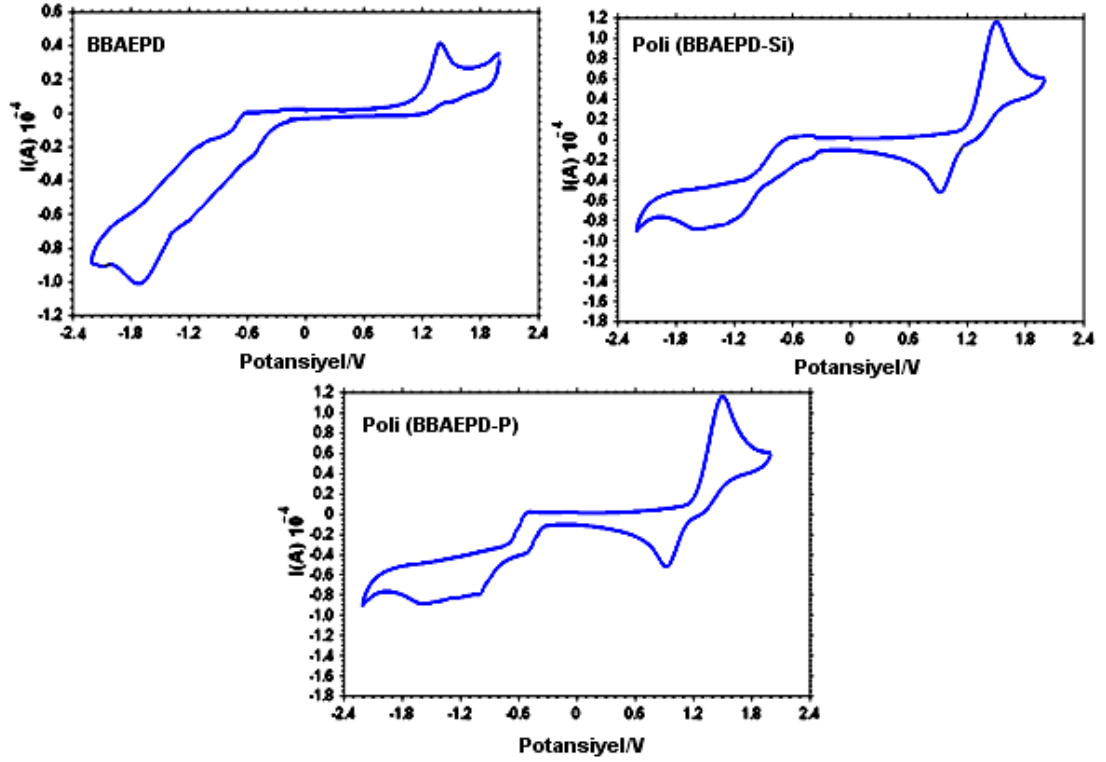
Sentezlenen ENBAPD, Poli (ENBAPD-P), BBAEPD, Poli (BBAEPD-P), Poli (BBAEPD-Si) bileşiklerinin döngüsel voltametrik ölçümleri “CH instruments 660 C Electrochemical Analyzer” cihazında alındı. Bu maddelerin HOMO (en yüksek enerjili dolu molekül orbitali), LUMO (en düşük enerjili boş molekül orbitali) ve E'_g (band boşluğu / LUMO-HOMO) değerleri döngüsel voltamogramlarındaki yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden hesaplandı. ENBAPD ve Poli (ENBAPD-P) bileşiklerine ait döngüsel voltamogramlar Şekil 17’ de, BBAEPD, Poli (BBAEPD-P) ve Poli (BBAEPD-Si) bileşiklerine ait döngüsel voltamogramlar ise Şekil 18’ de, ve maddelerin elektrokimyasal analiz sonuçları da Çizelge 3’ te verildi.



Şekil 17. Sentezlenen ENBAPD ve Poli (ENBAPD-P) ‘nin döngüsel voltamogramları.

Çizelge 3. Sentezlenen bileşiklere ait λ_{max} , λ_{onset} , HOMO, LUMO, optik ve elektrokimyasal bant boşluğu değerleri

Bileşikler	λ_{max} (nm)	E_g (eV)	λ_{onset} (nm)	LUMO (eV)	HOMO (eV)	(E'_g) (eV)
ENBAPD	270	3.74	332	-2.49	-5.79	3.30
Poli (ENBAPD-P)	265	3.30	376	-2,82	-5.86	3.04
BBAEPD	226, 256	3.30	377	-2.68	-5.77	3.09
Poli (BBAEPD-P)	261	4.14	300	-2.82	-5.89	3.07
Poli (BBAEPD-Si)	241	4.29	289	-2.67	-5.30	2.63



Şekil 18. Sentezlenen BBAEPD, Poli (BBAEPD-P) ve Poli (BBAEPD-Si)' nin döngüsel voltamogramları.

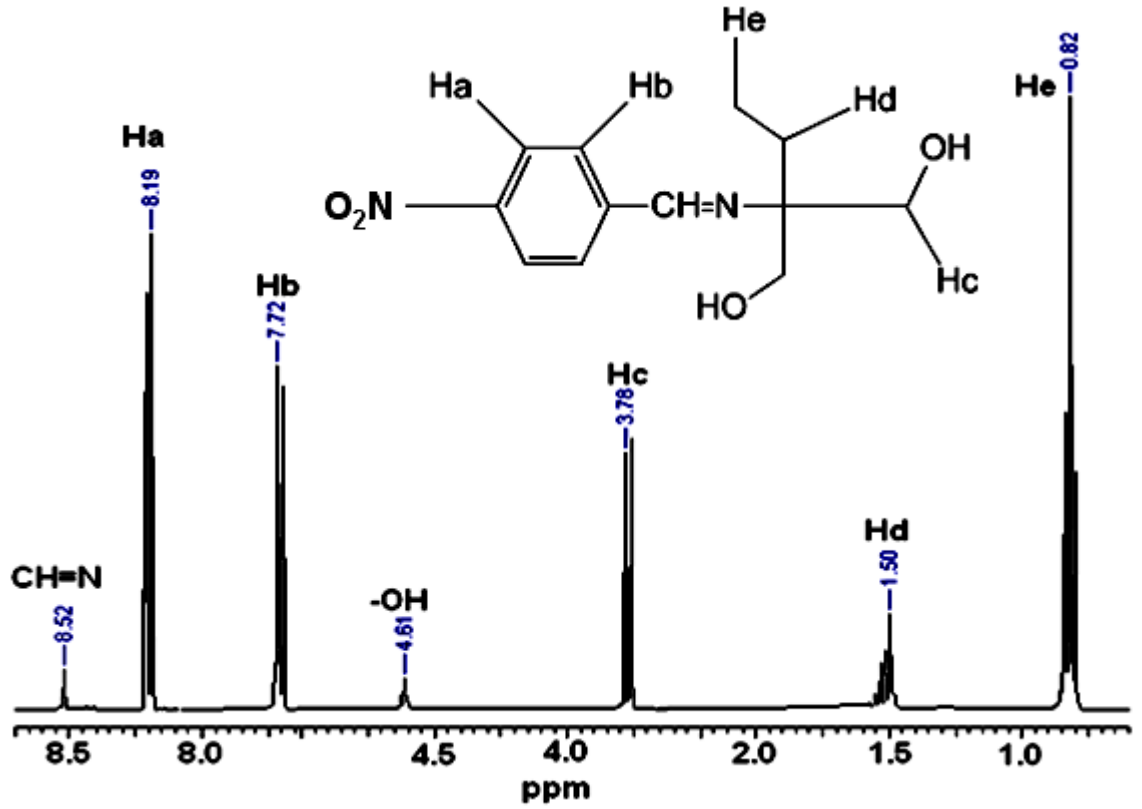
ENBAPD ile polimerine (Poli (ENBAPD-P)) ait elektrokimyasal analiz sonucu göre polimerdeki band boşluğunun (E'_g) monomerine kıyasla daha düşük olduğunu göstermektedir. Bu polimerin içerdiği konjugasyonla açıklanabilir. Çizelge 3' e bakıldığında BBAEPD ile polimerlerine (Poli (BBAEPD-P) ve Poli (BBAEPD-Si)) ait elektrokimyasal analiz sonucu polimerlerdeki elektrokimyasal band boşluğunun (E'_g) monomerine kıyasla daha düşük olduğunu görülmektedir.

4.4. Sentezlenen Bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ Analizleri

4.4.1. Sentezlenen Maddelerin $^1\text{H-NMR}$ Analizleri

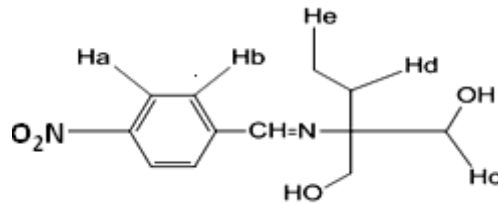
4.4.1.1. ENBAPD'nin $^1\text{H-NMR}$ Analizi

ENBAPD'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında yapıdaki $-\text{C}=\text{N}$ grubuna ait bant 8.52 ppm' de, $-\text{OH}$ hidrojenine ait bant 4.61 ppm' de olduğu gözlemlendi. Benzen halkası ve alifatik grupların protonlara ait titreşimler Şekil 19' da verildi. Spektrum ve elde edilen veriler bileşiğin oluştuğunu doğrulamaktadır. Çizelge 4 sentezlenen Schiff bazının proton NMR spektrum verilerini göstermektedir.



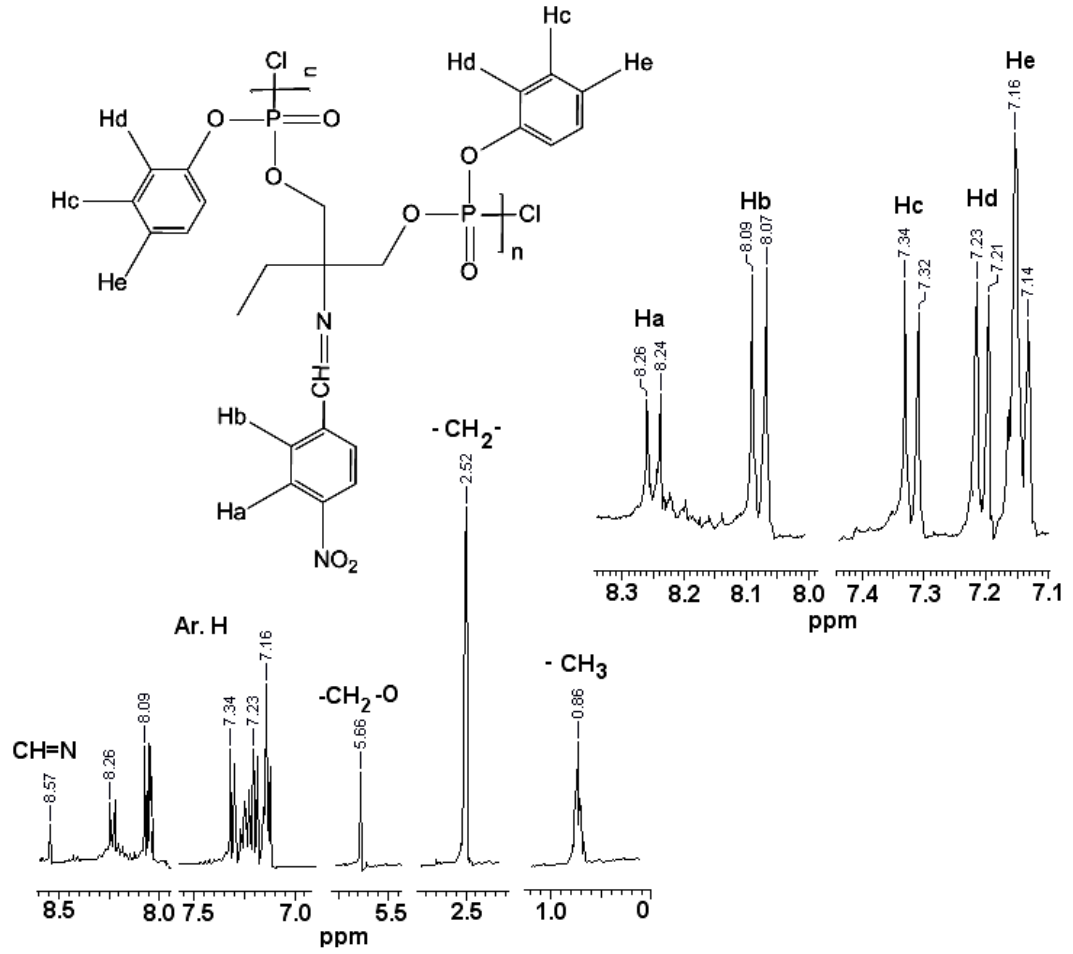
Şekil 19. 2-etil-2-(4-nitrobenzylidenamino)propan-1,3-diol'ün ¹H-NMR spektrumu.

Çizelge 4. ENBAPD' nin ¹H-NMR verileri



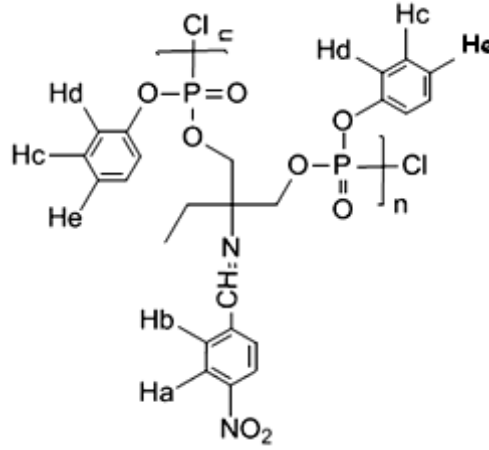
Fonksiyonel gruplara ait protonların kimyasal kayma değerleri, δ ppm

-CH=N	Al-OH	Ha	Hb	Hc	Hd	He
8.52	4.6	8.2	7.7	3.8	1.5	0.8
1H	2H	2H	2H	2H	1H	1H
Tekli	Çoklu	İkili	İkili	İkili	Çoklu	Çoklu

4.4.1.2. Poli (ENBAPD-P)'nin $^1\text{H-NMR}$ Analizi

Şekil 20. 2-etil-2-(4-nitrobenzylidenamino)propan-1,3-diil fenil polifosfonat' ın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

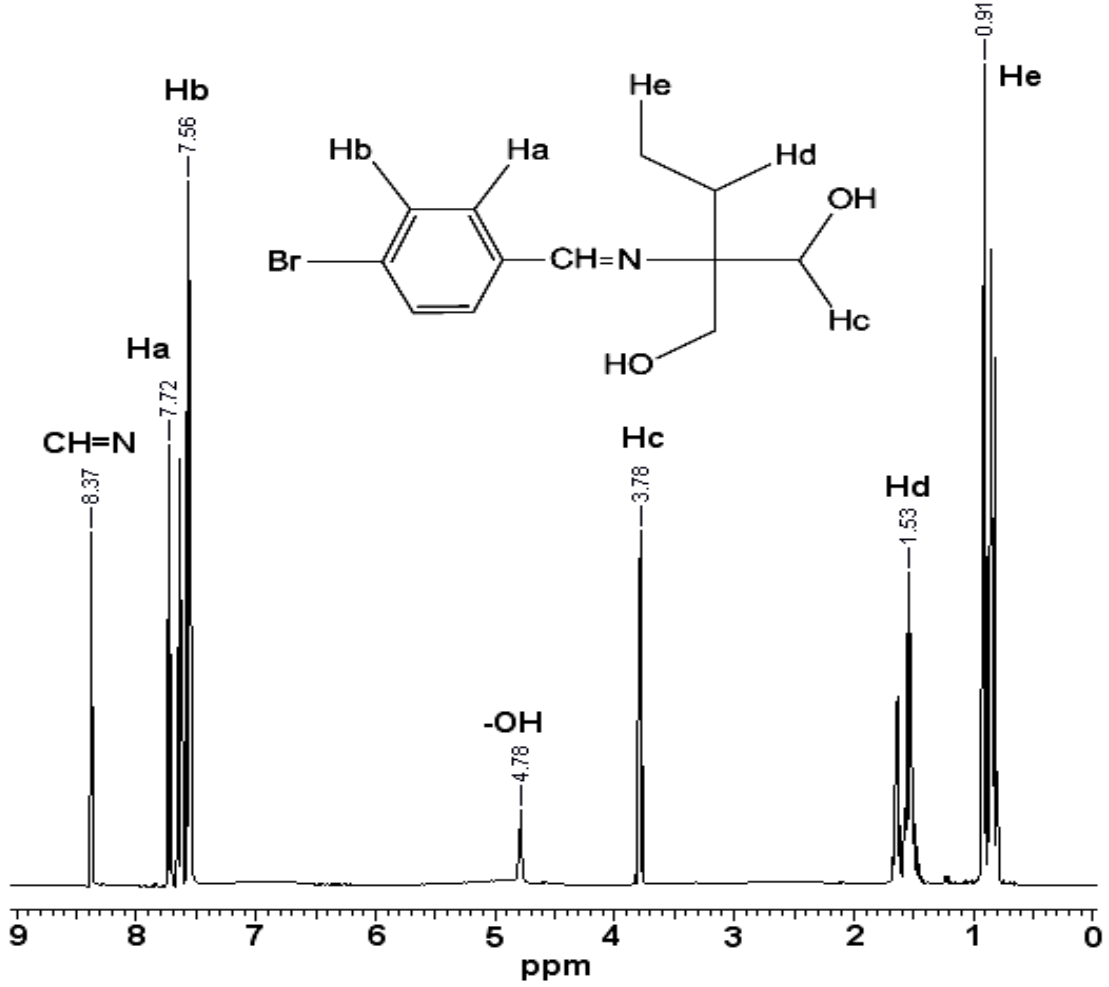
Poli (ENBAPD-P)'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında yapıdaki $-\text{CH}=\text{N}'$ e ait bant 8.57 ppm' de, $-\text{OH}$ hidrojenine ait bant 5.66 ppm' de gözlemlendi. Benzen halkası ve alifatik gruplara ait protonların titreşimleri Şekil 20' de verildi. NMR spektrumu ve elde edilen veriler bileşiğin oluştuğunu doğrulamaktadır. Çizelge 5 sentezlenen Schiff bazı polimerinin NMR spektrum verilerini göstermektedir.

Çizelge 5. Poli (ENBAPD-P)' nin ¹H-NMR verileri

Fonksiyonel gruplara ait protonların kimyasal kayma değerleri, δ ppm								
-CH=N	-CH ₂ -O	-CH ₂ -	-CH ₃	Ha	Hb	Hc	Hd	He
8.57	5.66	2.52	0.86	8.25	8.08	7.33	7.22	7.15
1H	2H	1H	1H	2H	2H	2H	2H	1H
Tekli	Tekli	Çoklu	Çoklu	İkili	İkili	Çoklu	İkili	Çoklu

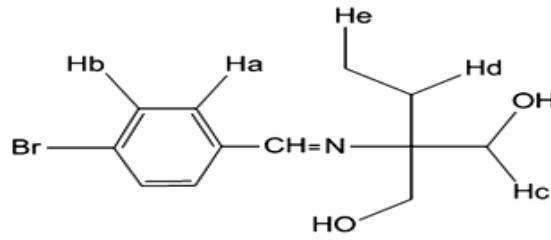
4.4.1.3. BBEAPD'nin ¹H-NMR Analizi

BBAEPD' ün ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında yapıdaki -CH=N protonuna ait bant 8.37 ppm' de, -OH protonuna ait bant 4.78 ppm' de gözlemlendi. Benzen halkası ve alifatik protonlara ait titreşimler Şekil 21' de verildi. NMR spektrumunu ve elde edilen veriler bileşiğin oluştuğunu doğrulamaktadır. Çizelge 6 sentezlenen Schiff bazının NMR spektrum verilerini göstermektedir.



Şekil 21. 2-(4-bromobenzilidenamino)-2-etilpropan-1,3-diol'ün ¹H-NMR spektrumu.

Çizelge 6. BBAEPD' ün ¹H-NMR verileri

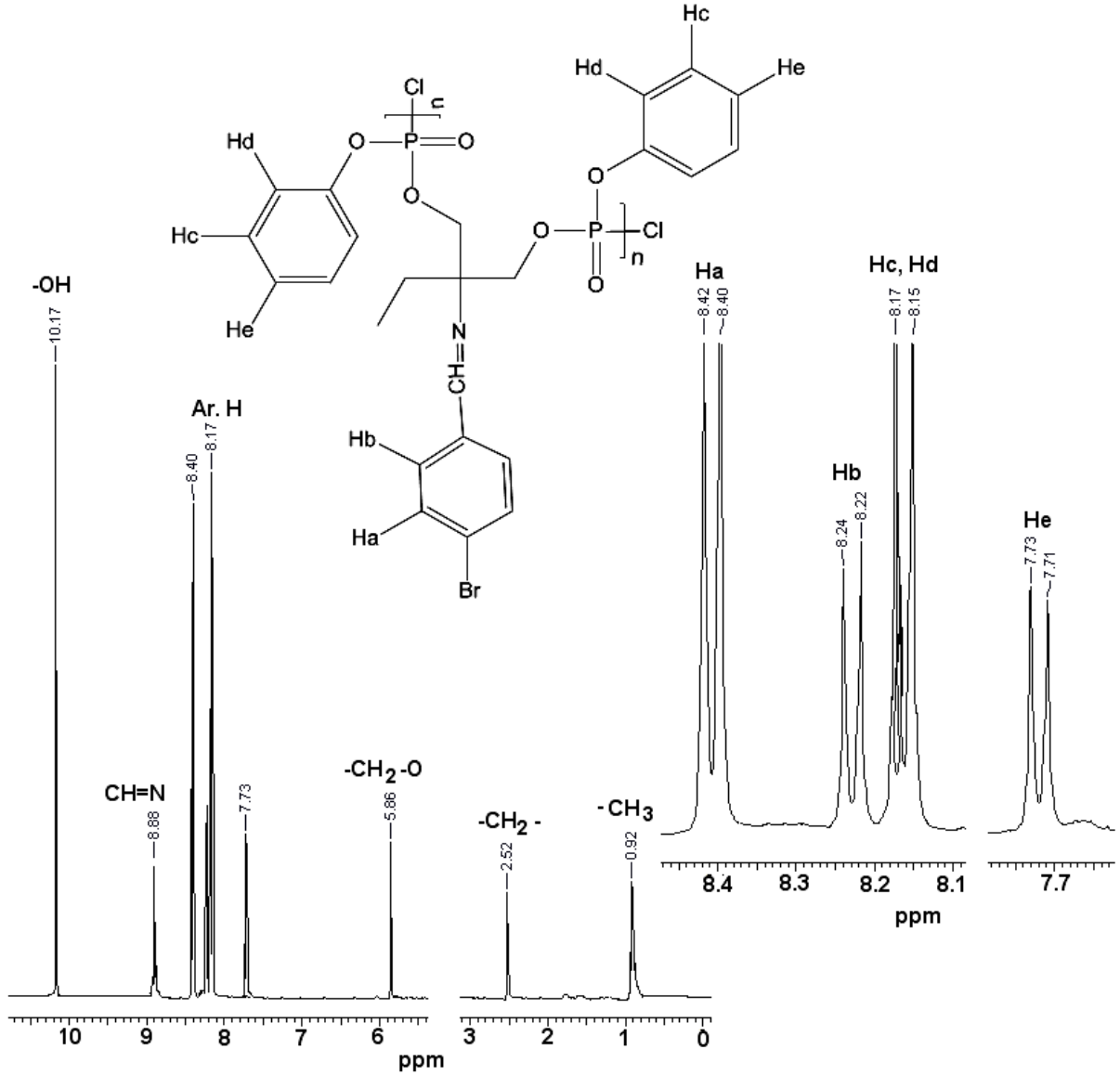


Fonksiyonel gruplara ait protonların kimyasal kayma değerleri, δ ppm

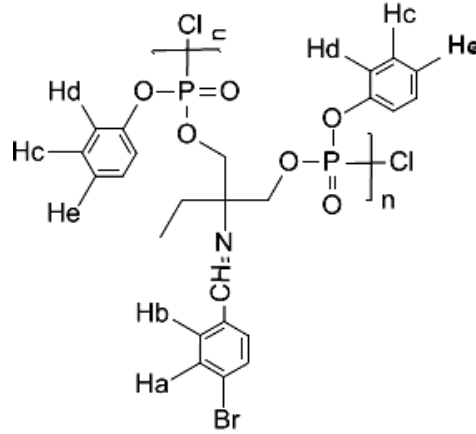
-CH=N	Al-OH	Ha	Hb	Hc	Hd	He
8.37	4.78	7.72	7.56	3.78	1.53	0.91
1H	2H	2H	2H	2H	1H	1H
Tekli	Çoklu	İkili	İkili	İkili	Çoklu	Çoklu

4.4.1.4. Poli (BBAEPD-P)' nin $^1\text{H-NMR}$ Analizi

Poli (BBAEPD-P)' in $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında yapıdaki $-\text{CH}=\text{N}$ protonuna ait bant 8.88 ppm' de, $-\text{OH}$ protonuna ait bant 10.17 ppm' de gözlemlendi. Benzen halkası ve alifatik protonlara ait titreşimler Şekil 22' de verildi. Proton NMR spektrumunda elde edilen veriler bileşiğin oluştuğunu doğrulamaktadır. Çizelge 7 sentezlenen fosfazen polimerinin NMR spektrum verilerini göstermektedir.



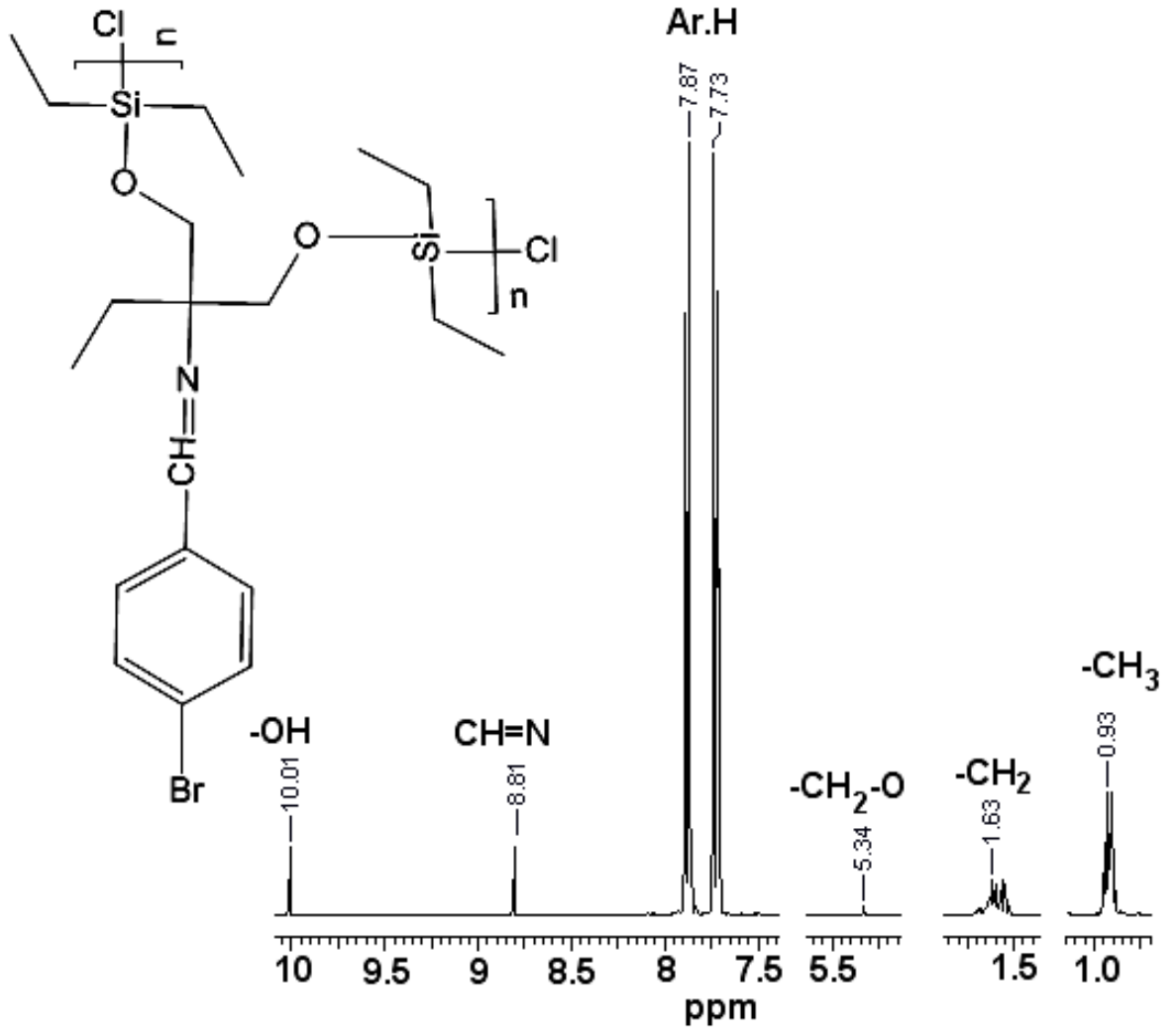
Şekil 22. Poli-2-(4-bromobenzilidenamino)-2-etilpropan-1,3-diil fenil polifosfonat' ın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

Çizelge 7. Poli (BBAEPD-P)' nin ¹H-NMR verileri**Fonksiyonel gruplara ait protonların kimyasal kayma değerleri, δ ppm**

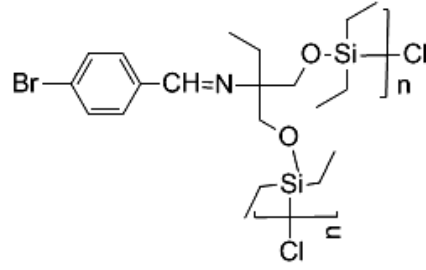
-CH=N	-CH ₂ -O	-CH ₂ -	-CH ₃	Ha	Hb	Hc	Hd	He
8.88	5.86	2.52	0.92	8.41	8.23	8.17	8.15	7.72
1H	2H	1H	1H	2H	2H	2H	2H	1H
Tekli	Tekli	Çoklu	Çoklu	İkili	İkili	Çoklu	İkili	Çoklu

4.4.1.5. Poli (BBEAPD-Si)' nin ¹H-NMR Analizi

Poli (BBAEPD-Si)' nin ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında yapıdaki -CH=N protonuna ait bant 8.81 ppm' de, -OH protonuna ait bant 10.01 ppm' de gözlemlendi. Benzen halkası ve alifatik protonlara ait titreşimler Şekil 23' te verildi. NMR spektrumundan elde edilen veriler bileşiğin oluştuğunu doğrulamaktadır. Çizelge 8 sentezlenen silisyum polimerinin NMR spektrum verilerini göstermektedir.



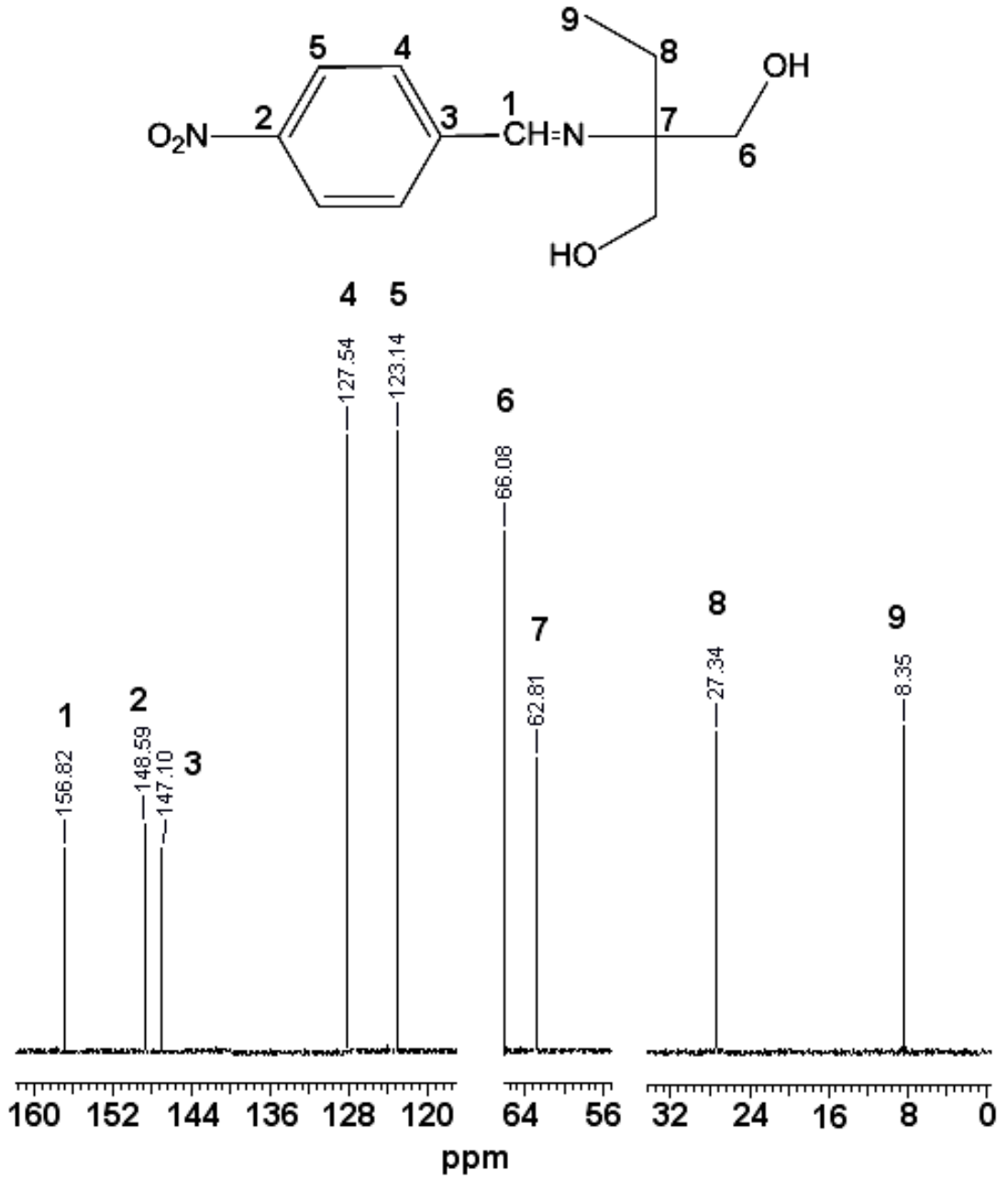
Şekil 23. Poli-N-(4-bromobenziliden)-3,6,9-trietyl-4,8-polioksa-3,9-polisilandekan-6-amin'in ¹H-NMR spektrumu.

Çizelge 8. Poli (BBAEPD-Si)' nin $^1\text{H-NMR}$ verileri**Fonksiyonel gruplarına ait protonların kimyasal kayma değerleri, δ ppm**

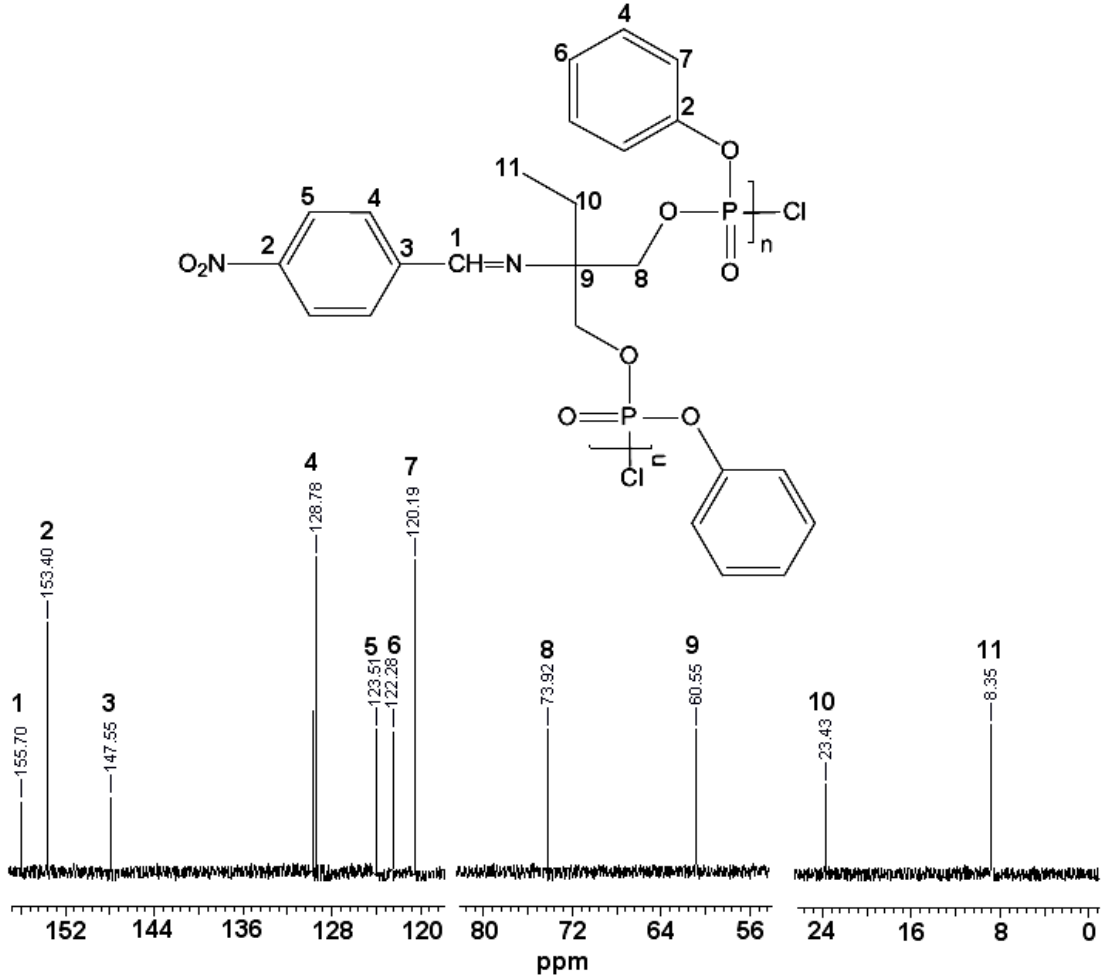
-CH=N	-CH ₂	-CH ₃	Ar.H	-CH ₂ -O
8.81	1.63	0.93	7.87	7.73
1H	2H	2H	2H	2H
Tekli	Çoklu	Çoklu	İkili	İkili

4.4.2. Sentezlenen Bileşiklerin $^{13}\text{C-NMR}$ Analizleri**4.4.2.1. ENBAPD' ün $^{13}\text{C-NMR}$ Analizi**

ENBAPD' ün $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda yapıdaki $-\text{CH}=\text{N}$ karbonuna ait bant 156.82 ppm' de, $-\text{OH}$ ' a bağlı $-\text{CH}_2-$ karbona ait bant 60.08 ppm' de, alifatik $-\text{CH}_2-$ ve $-\text{CH}_3$ karbonlarına ait bantlar sırasıyla 27.34 ve 8.35 ppm' de gözlemlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 148-123 ppm arasında gözlemlendi. Elde edilen veriler bileşiğinin oluştuğunu doğrulamaktadır. ENBAPD' ün $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu Şekil 24' te verildi.

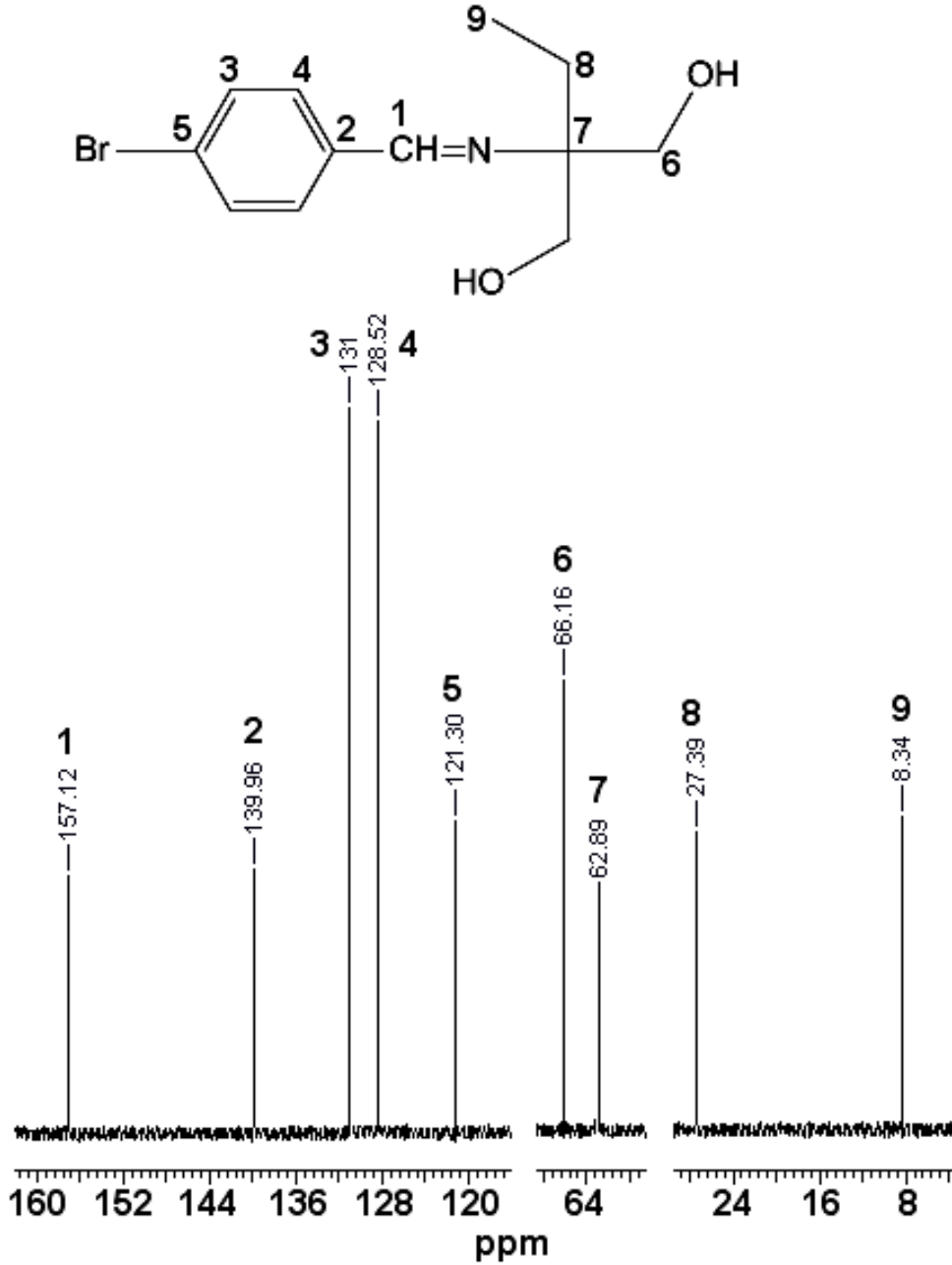


Şekil 24. 2-etil-2-(4-nitrobenzylidenamino)propan-1,3-diol' ün ¹³C-NMR spektrumu.

4.4.2.2. Poli (ENBAPD-P)' nin ^{13}C -NMR Analizi

Şekil 25. Poli-2-etil-2-(4-nitrobenzilidenamino)propan-1,3-diil fenil polifosfonat' ın ^{13}C -NMR spektrumu.

Poli (ENBAPD-P)' nin ^{13}C -NMR spektrumunda yapıdaki $-\text{CH}=\text{N}$ karbonuna ait bant 155.70 ppm' de, alifatik $-\text{CH}_2-$ ve $-\text{CH}_3$ karbonlarına ait bantlar sırasıyla 23.43 ve 8.35 ppm' de gözlemlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 153-128 ppm arasında gözlemlendi. Elde edilen veriler bileşiğinin oluştuğunu doğrulamaktadır. Poli (ENBAPD-P)' nin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 25' te verildi.

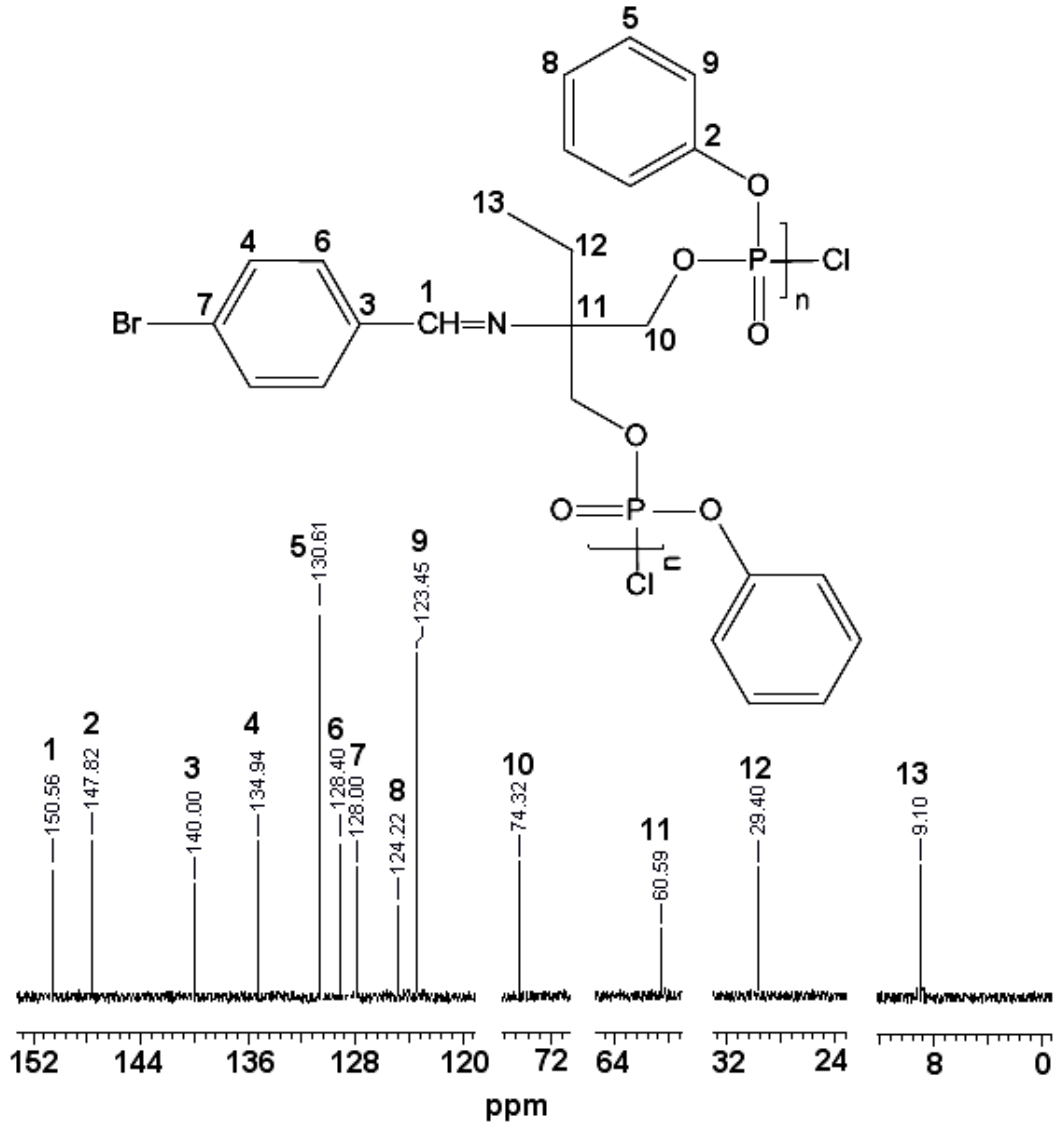
4.4.2.3. BBEAPD' nin ^{13}C -NMR Analizi

Şekil 26. 2-(4-bromobenzilidenamino)-2-etilpropan-1,3-diol' ün ^{13}C -NMR spektrumu.

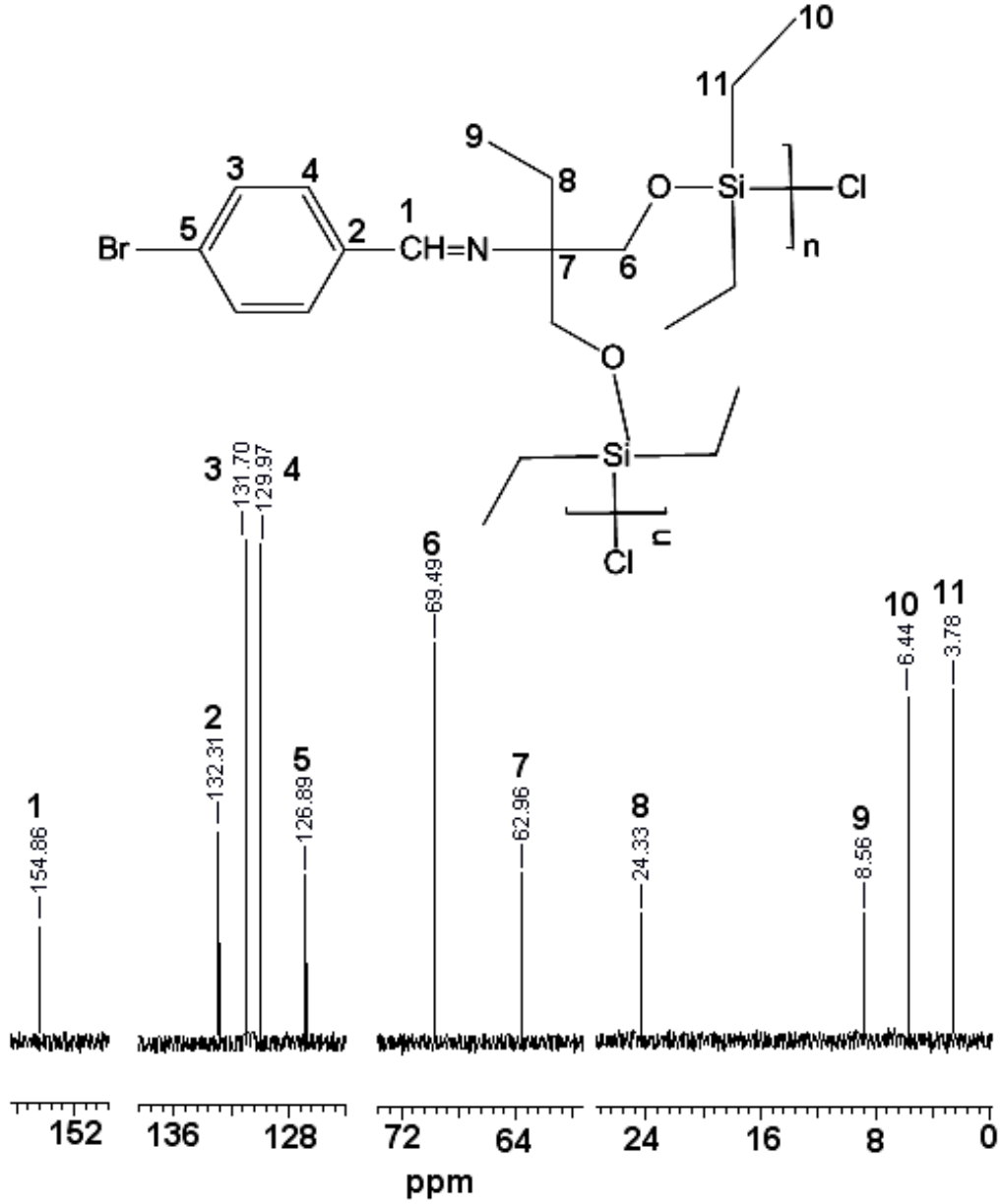
BBAEPD' ün ^{13}C -NMR spektrumunda yapıdaki $-\text{CH}=\text{N}$ karbonuna ait bant 157.12 ppm' de, $-\text{OH}$ ' a bağlı $-\text{CH}_2-$ karbona ait bant 66.16 ppm' de, alifatik $-\text{CH}_2-$ ve $-\text{CH}_3$ karbonlarına ait bantlar sırasıyla 27.39 ve 8.34 ppm' de gözlemlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 139-121 ppm arasında gözlemlendi. Elde edilen veriler bileşiğinin oluştuğunu doğrulamaktadır. BBAEPD' ün ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 26' da verildi.

4.4.2.4. Poli (BBAEPD-P)' nin ^{13}C -NMR Analizi

Poli (BBAEPD-P)' nin ^{13}C -NMR spektrumunda yapıdaki $-\text{CH}=\text{N}$ karbonuna ait bant 150.56 ppm' de, oksijene bağlı $-\text{CH}_2-$ karbona ait bant 74.32 ppm' de, alifatik $-\text{CH}_2-$ ve $-\text{CH}_3$ karbonlarına ait bantlar sırasıyla 29.40 ve 9.10 ppm' de gözlemlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 147-123 ppm arasında gözlemlendi. Elde edilen veriler bileşiğin oluştuğunu doğrulamaktadır. Poli (BBAEPD-P)' nin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 27' de verildi.



Şekil 27. Poli-2-(4-bromobenzilidenamino)-2-etilpropan-1,3-diil fenil polifosfonat' ın ^{13}C -NMR spektrumu.

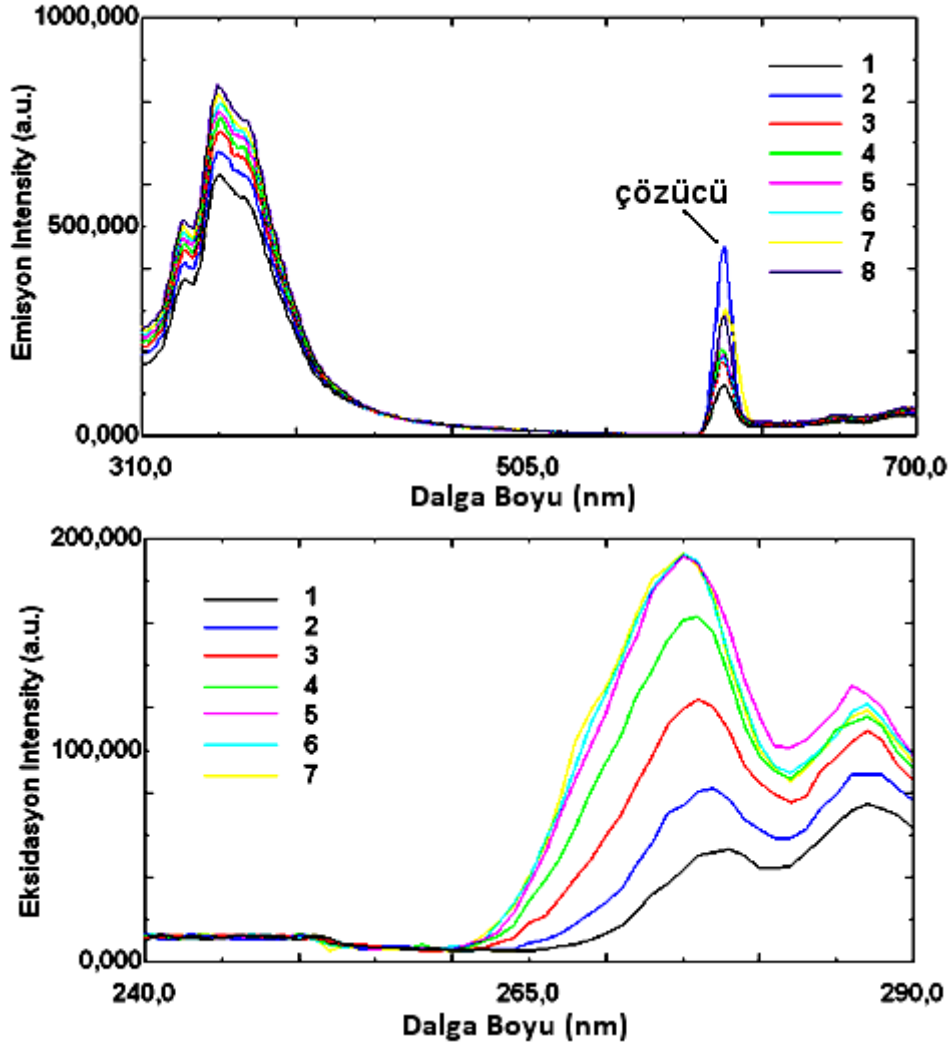
4.4.2.5. Poli (BBAEPD-Si)' nin ^{13}C -NMR Analizi

Şekil 28. Poli-N-(4-bromobenziliden)-3,6,9-trietyl-4,8-polioksa-3,9-polisilandekan-6-amin' in ^{13}C -NMR spektrumu.

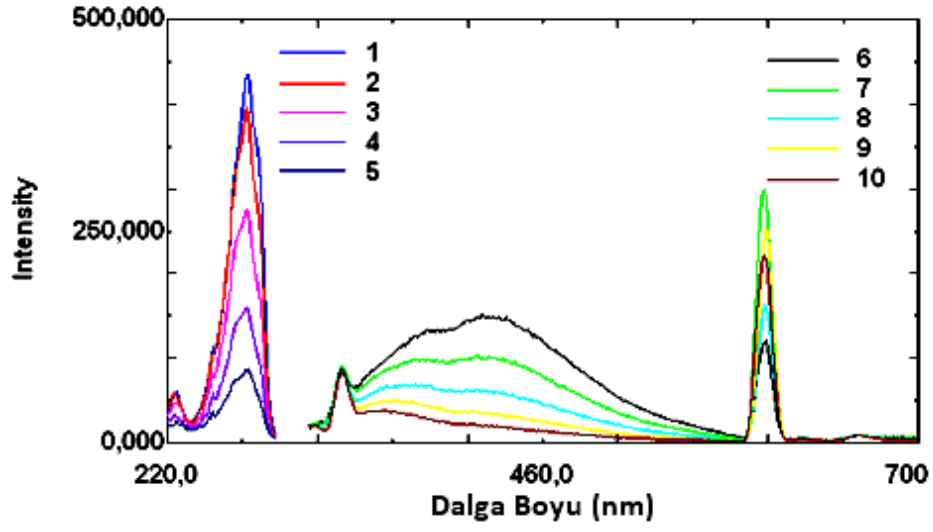
Poli (BBAEPD-Si)' nin ^{13}C -NMR spektrumunda yapıdaki $-\text{CH}=\text{N}$ karbonuna ait bant 154.86 ppm' de, oksijene bağlı $-\text{CH}_2-$ karbona ait bant 69.49 ppm' de, alifatik grup karbonlarına ait bantlar 63-2 ppm arasında gözlemlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 132-125 ppm arasında gözlemlendi. Elde edilen veriler bileşiğinin oluştuğunu doğrulamaktadır. Poli (BBAEPD-Si)' nin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 28' de verildi.

4.5. Sentezlenen Maddelerin Floresans Ölçümleri

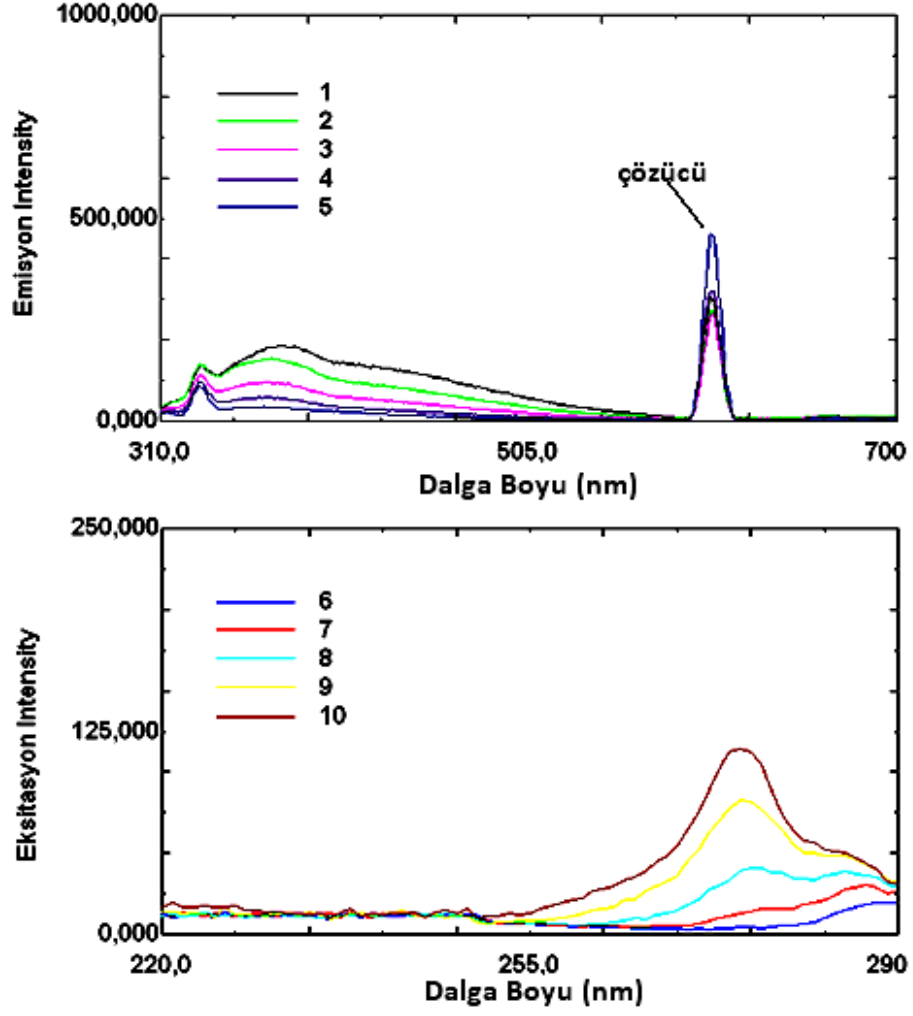
Farklı derişimlerde çözeltileri hazırlanan BBAEPD, Poli (BBAEPD-P), Poli (BBAEPD-Si) ve Poli (ENBAPD-P)' nin floresans spektrumları sırasıyla Şekil 29, Şekil 30, Şekil 31 ve Şekil 32' te verildi. Maksimum floresans şiddetinin gözleendiği derişimlerde ölçülen uyarım ve yayınım değerleri Çizelge 9' da verildi.



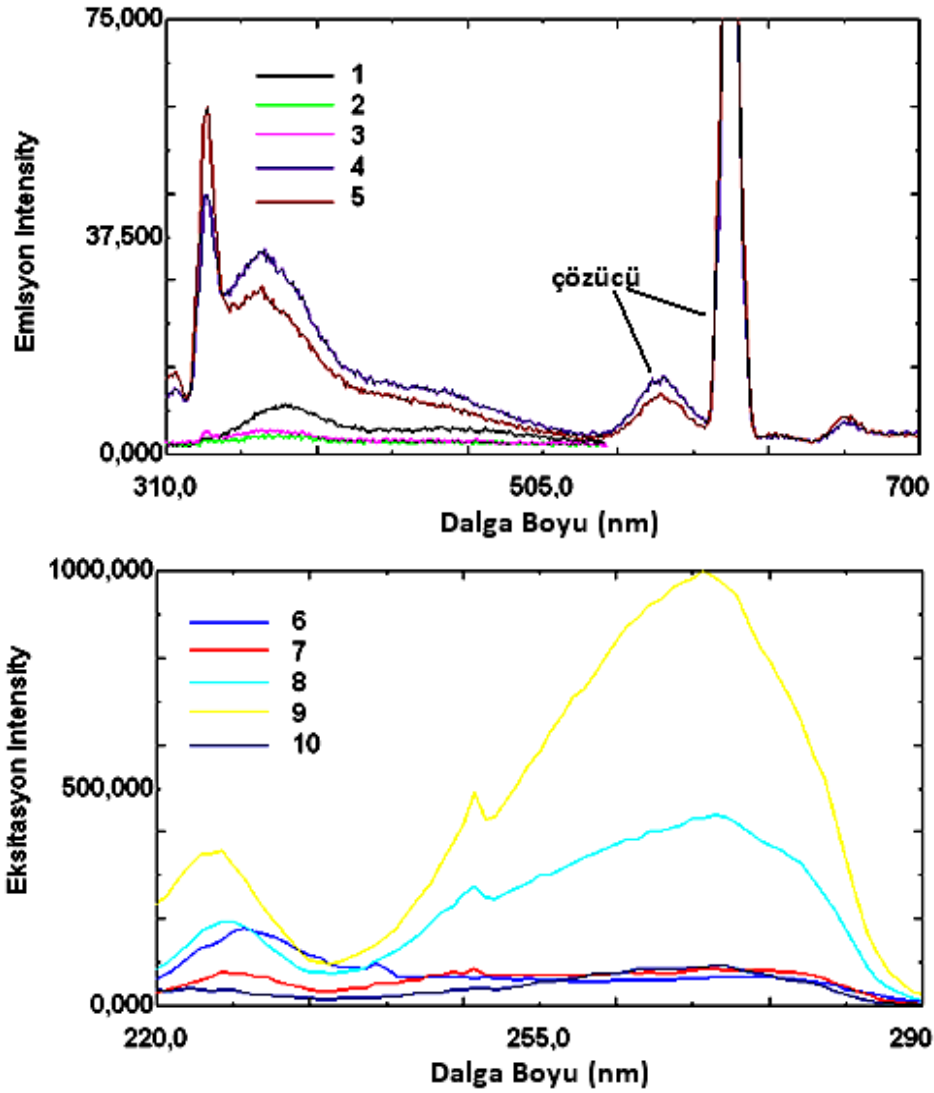
Şekil 29. Sentezlenen BBAEPD' nin floresans spektrumları (Derişim: 1: 6 g/L, 2: 3 g/L, 3: 1.5 g/L, 4: 0.75 g/L, 5: 0.375 g/L, 6: 0.1875 g/L, 7: 0.0937, 8: 0.0468g/L).



Şekil 30. Sentezlenen Poli (BBAEPD-P)' nin floresans spektrumları (Derişim: 1;6: 6 g/L, 2;7: 3 g/L, 3;8: 1.5 g/L, 4;9: 0.75 g/L, 5;10: 0.375 g/L).



Şekil 31. Sentezlenen Poli (BBAEPD-Si)' nin floresans spektrumu (Derişim: 1;6: 6 g/L, 2;7: 3 g/L, 3;8: 1.5 g/L, 4;9: 0.75 g/L, 5;10: 0.375 g/L).



Şekil 32. Sentezlenen Poli (ENBAPD-P)' nin floresans spektrumu (Derişim: 1;6:6 g/L, 2;7:3 g/L, 3;8:1.5 g/L, 4;9:0.75 g/L, 5;10:0.375 g/L).

Sentezlenen bileşiklerin floresans ölçümleri metanolde alındı. Metanolde çözünen her bir bileşimin uyarım ve yayınım dalga boyları belirlendi. Bu yayınım dalga boylarından yararlanarak da uyarım dalga boyunun spektrumu analizinden uyarmanın en yüksek olduğu dalga boyları belirlendi. Daha sonra uyarım dalga boylarından yararlanılarak yayınım dalga boyu spektrumu gözlemlendi ve yayınımın en yüksek olduğu dalga boyları bulundu. Yayınım ve uyarım floresans şiddetleri (I_{Em} ve I_{Ex}) belirlendi. Daha sonra uyarımın en yüksek olduğu dalga boyu ve yayınımın en yüksek olduğu dalga boyu değerleri farkı alınarak Stoke' s kayma değerleri ($\Delta\lambda_{ST}$) hesaplandı.

Maddenin absorbladığı ışık enerjisiyle üst seviyeye geçen elektron temel haline geçerken enerjinin bir kısmını titreşim hareketi ya da ısı enerjisi olarak açığa çıkarır. Buna bağlı olarak absorbladığı ışığın enerjisinden daha düşük enerjide yani daha büyük dalga boyunda ışıma yapar. Dolayısıyla dalga boyunda meydana gelen değişimin büyüklüğü ısı enerjisi ya da titreşim hareketleri nedeniyle kaybolan enerjiyi ifade eder.

Sentezlenen maddeler arasında en şiddetli floresansı BBAEPD, en düşük floresansı ise Poli (ENBAPD-P) göstermiştir. Maddeler arasında Stoke' s kayma değeri en yüksek madde Poli (BBAEPD-P)' dir (Çizelge 9).

Floresans şiddetinin yüksek oluşu, molekülün UV ya da görünür alandaki ışımayı soğurmasının yüksek olduğunu gösterir.

Çizelge 9. Sentezlenen bileşiklerin maksimum floresans şiddetinin gözlemlendiği derişimde ölçülen uyarım ve yayınım değerleri

^aUyarım dalga boyu, ^b Yayınım dalga boyu

^cYayınım dalga boyuna göre ayarlanarak bulunan uyarımın en yüksek olduğu dalga boyu

^dUyarım dalga boyuna göre ayarlanarak bulunan yayınımın en yüksek olduğu dalga boyu

^eUyarım şiddeti, ^f Yayınım şiddeti, ^g Stoke' s kayması

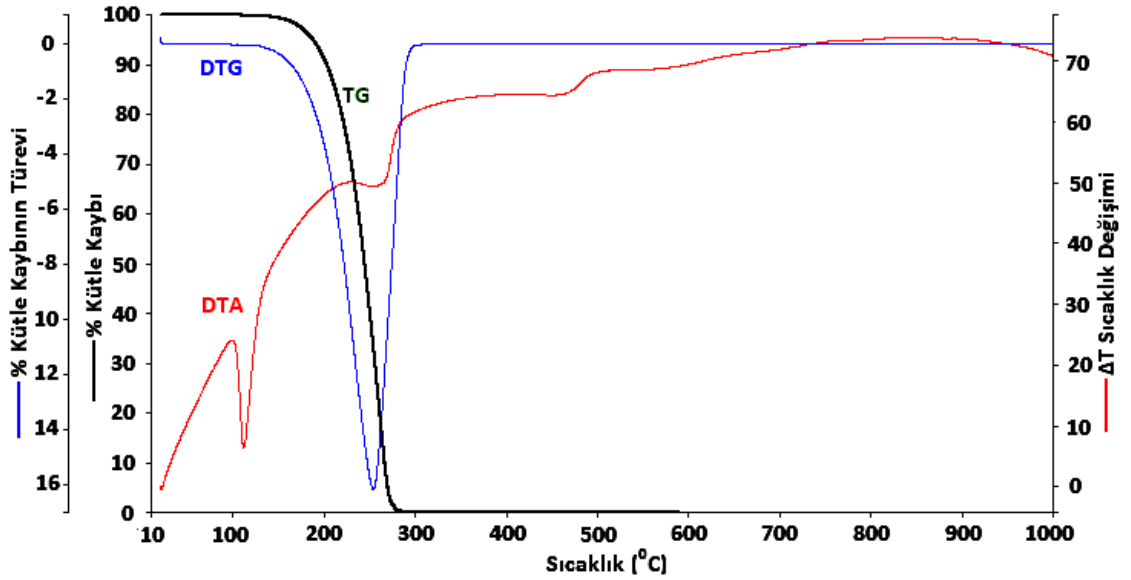
Bileşikler	Kons. (g/L)	^c $\lambda_{\max (Ex)}$	^d $\lambda_{\max (Em)}$	^e I_{Ex}	^f I_{Em}	^g $\Delta\lambda_{ST}$
BBAEPD	6	277	349	52	625	72
Poli (BBAEPD-P)	6	271	422	434	151	151
Poli (BBAEPD-Si)	6	287	375	19	186	88
Poli (ENBAPD-P)	0.75	275	370	9	68	95

Sentezlenen ENBAP' nin floresans ölçümleri sonucu elde edilen emisyon ve oksidasyon değerleri çok düşük olduğu için şekil ve çizelgeye alınmadı. Sentezlenen tüm bileşiklerin emisyon ve oksidasyon ölçümleri dalga boyu 300 nm' de alındı. BBAEPD, Poli (BBAEPD-Si) ve Poli (ENBAPD-P)' nin floresans spektrumlarının emisyon ve oksidasyon slit aralık değeri 5 olarak seçilirken Poli (BBAEPD-P)' nin emisyon slit aralık değeri 5, oksidasyon slit aralık değeri ise 3 olarak seçildi.

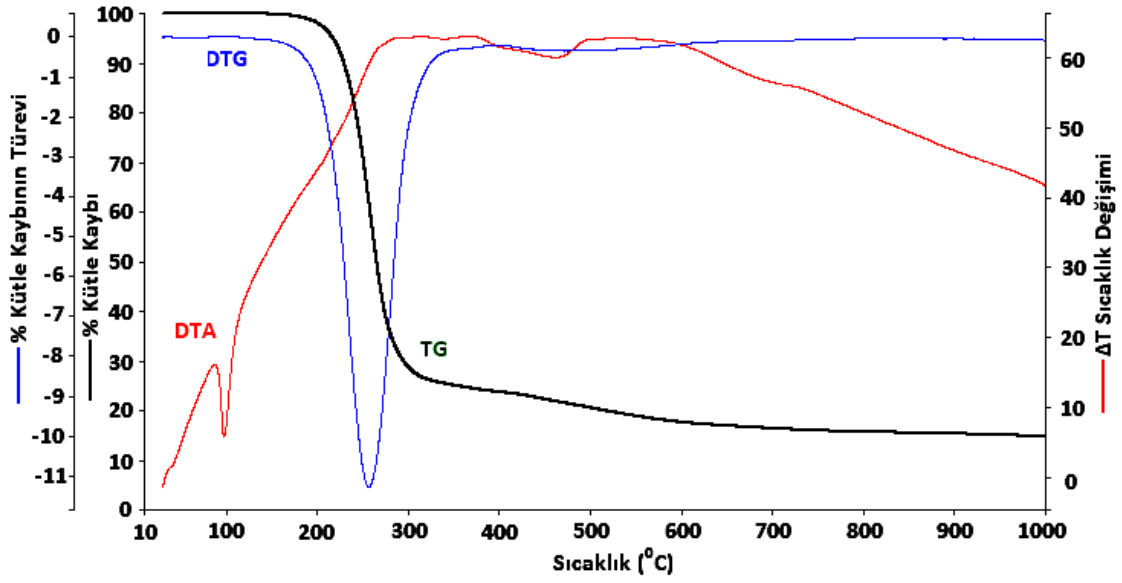
4.6. Sentezlenen Bileşiklerin TG-DTA ve DSC Analizleri

4.6.1. BBAEPD ve ENBAPD' nin Termal Analizleri

BBAEPD ve ENBAPD' nin ilk bozunmaya başladığı sıcaklıklar TG eğrisine göre sırasıyla 217 ve 232 °C maksimum bozunmanın gözlemlendiği sıcaklıklar (Tmax.) 252 ve 255 °C, %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar BBAEPD için 217 ve 245 °C iken ENBAPD için 243 ve 263 °C' dir. 1000 °C' deki kalıntı miktarına bakıldığında BBAEPD için maddenin tamamen tükendiği gözlenirken ENBAPD için kalıntının% 85 olduğu görülmüştür. BBAEPD'nin DTA eğrisinde 111 ve 257 °C' lerde iki endotermik pik görülürken ENBAPD' nin DTA eğrisinde endotermik piklerin 97 ve 463 °C olduğu bulundu. BBAEPD ve ENBAPD' nin termal analiz eğrileri sırasıyla Şekil 33 ve Şekil 34' de verildi.



Şekil 33. BBAEPD' e ait termal analiz eğrileri.

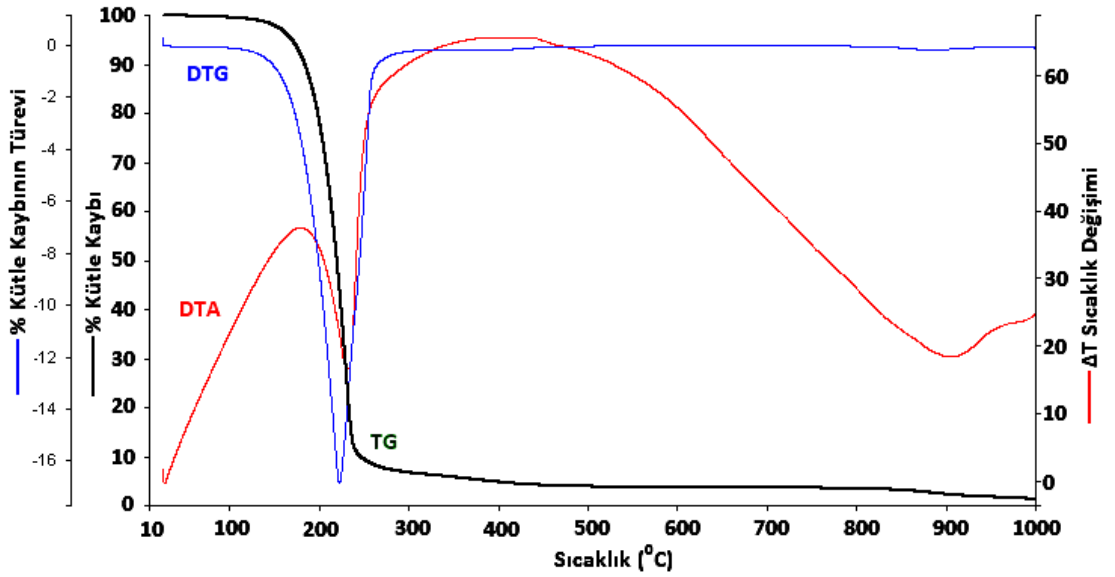


Şekil 34. ENBAPD' e ait termal analiz eğrileri.

Çizelge 10. BBAEPD ve ENBAPD' e ait TG verileri

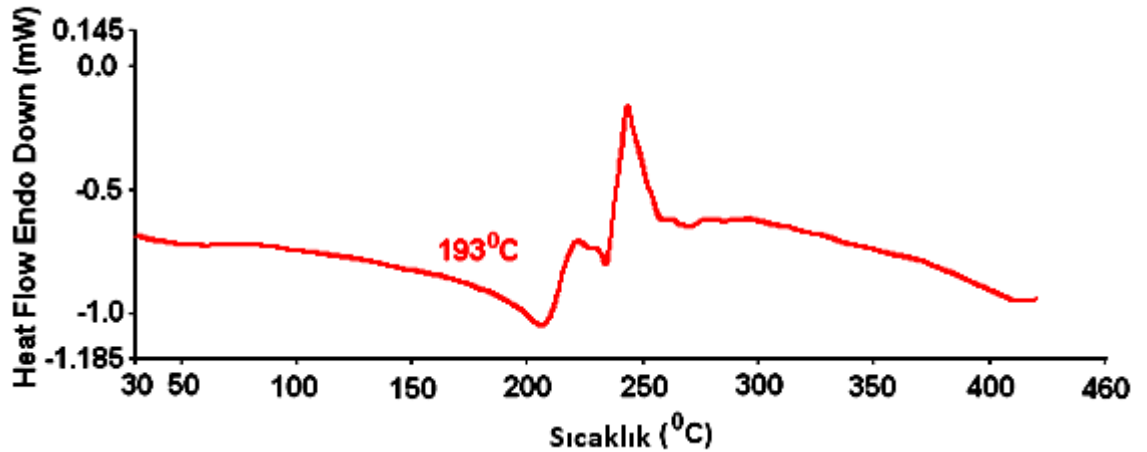
Bileşikler	Bozunmanın başladığı sıcaklık (°C)	%20 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık (°C)	%50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık (°C)	1000 °C' deki kalıntı miktarı (%)
BBAEPD	217	217	245	-
ENBAPD	232	243	263	85.32

4.6.2. Sentezlenen Poli (BBAEPD-P) Polimerinin TG-DTA ve DSC Analizleri



Şekil 35. Poli (BBAEPD-P)' e ait termal analiz eğrileri.

Poli (BBAEPD-P)' nin ilk bozunmaya başladığı sıcaklık DTG eğrisine göre 202 °C, maksimum bozunmanın gözlemlendiği sıcaklık (Tmax.) 220 °C, % 20 ve % 50' lik kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 197 ve 221 °C 'dir. 1000 °C'deki kalıntı miktarının % 2 olduğu görüldü. Poli (BBAEPD-P)'nin DTA eğrisinde 231 °C'de endotermik pik gözlemlendi. Poli (BBAEPD-P)' nin termal analiz eğrisi Şekil 35' de verildi.



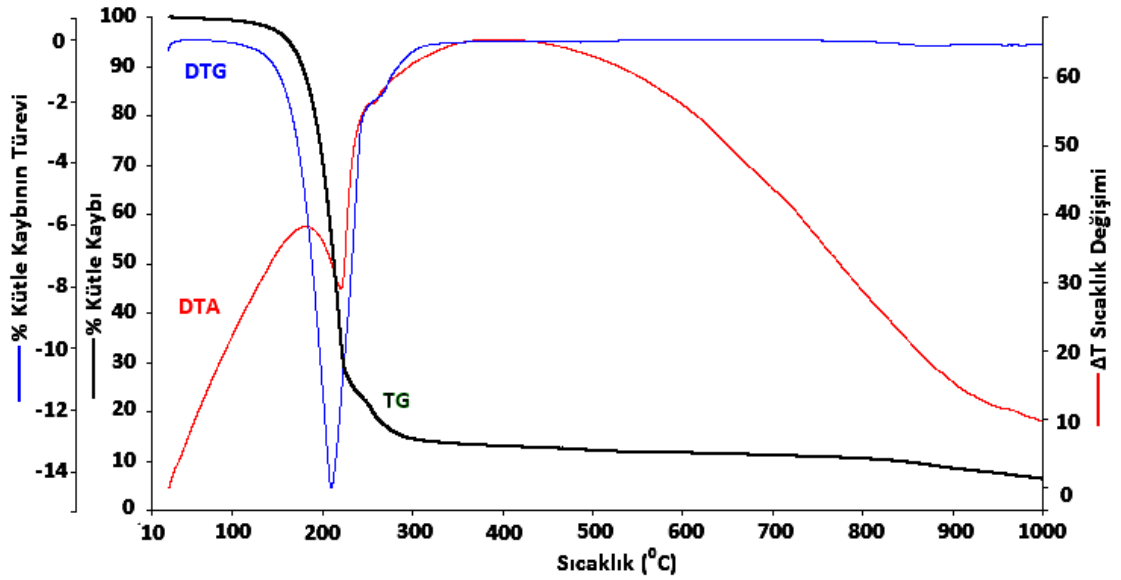
Şekil 36. Poli (BBAEPD-P)' e ait DSC eğrisi.

Poli (BBAEPD-P)' e ait DSC eğrileri Şekil 36' da verildi. Analiz sonuçlarına bakıldığında Poli (BBAEPD-P) polimerine ait ΔC_p değeri 0.280 J/g °C olarak bulundu.

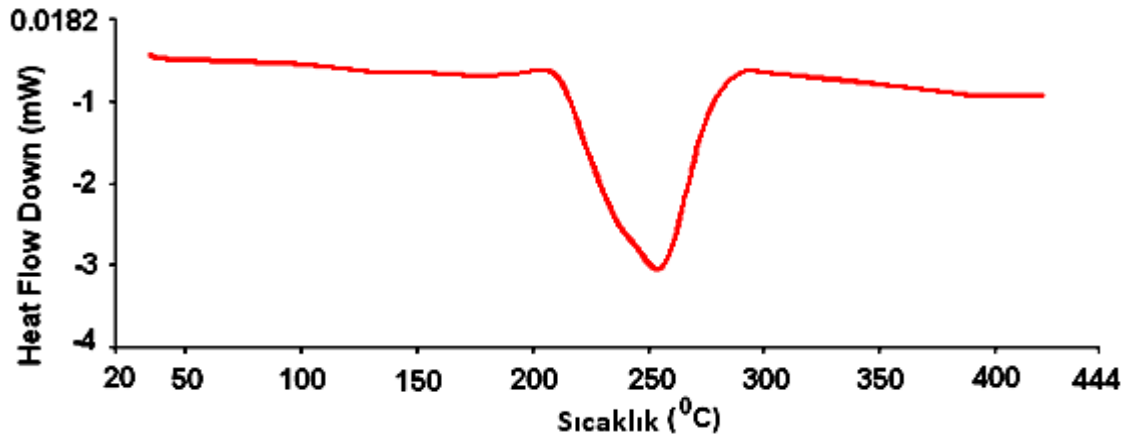
Elde edilen polimerin yumuşama sıcaklığı 193 °C’ de, maksimum bozunmanın gözleendiği sıcaklık ($T_{max.}$) 220 °C’ de gözleendi (Şekil 36).

4.6.3. Sentezlenen Poli (ENBAPD-P) Polimerinin TG-DTA ve DSC Analizleri

Poli (ENBAPD-P)’ nin ilk bozunmaya başladığı sıcaklık TG eğrisine göre 186 °C, maksimum bozunmanın gözleendiği sıcaklık ($T_{max.}$) 208 °C, % 20 ve % 50’ lik kütle kayıplarının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 192 ve 212 °C ‘dir. 1000 °C’ deki kalıntı miktarının % 6.4 olduğu görüldü. Poli (ENBAPD-P)’nin DTA eğrisinde 220 °C’ de endotermik bir pik görüldü. Poli (BBAEPD-P)’ nin termal analiz eğrisi Şekil 37’ de verildi.



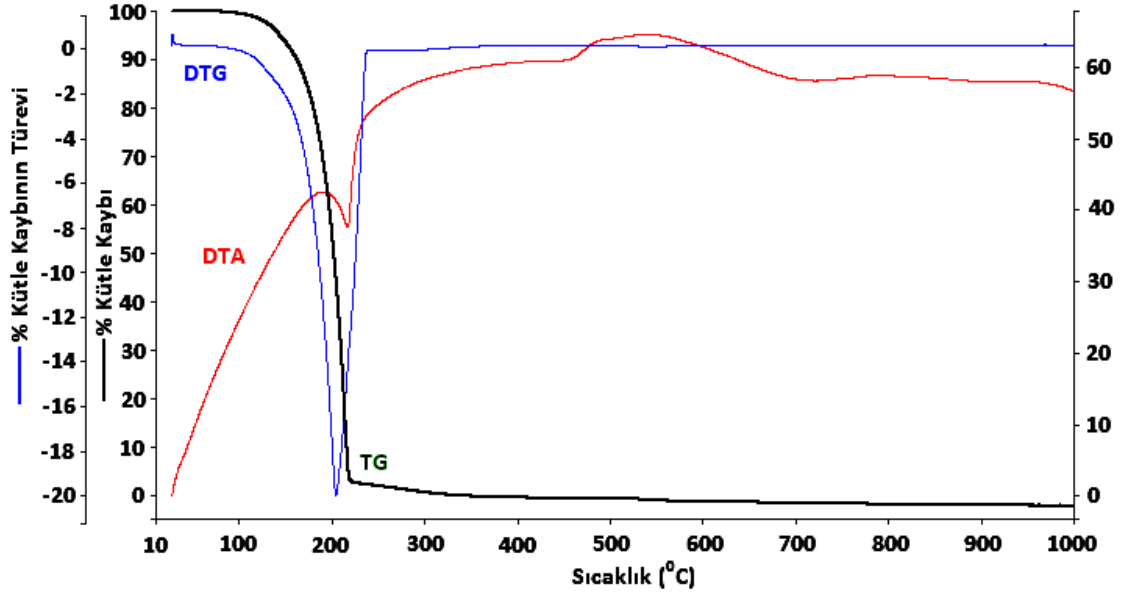
Şekil 37. Poli (ENBAPD-P)’ e ait termal analiz eğrileri.



Şekil 38. Poli (ENBAPD-P)’ e ait DSC eğrisi.

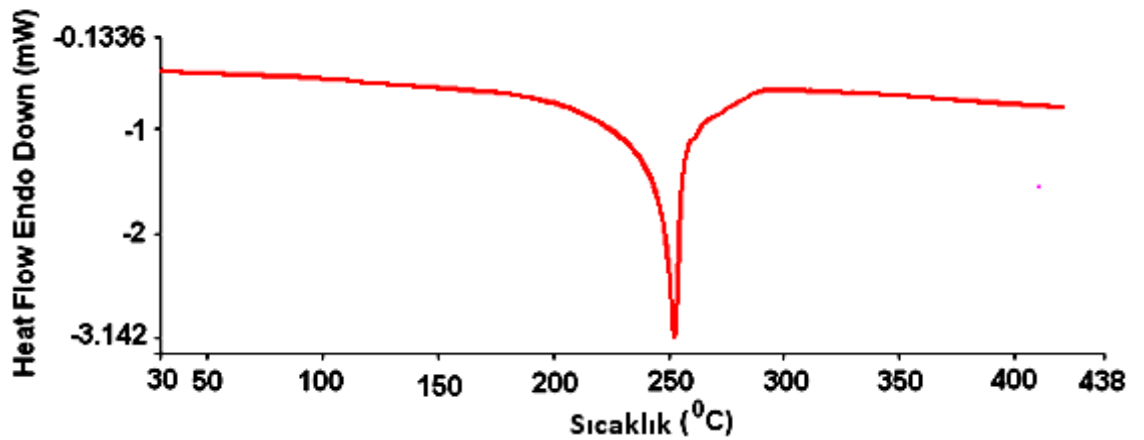
Poli (ENBAPD-P) polimerine ait DSC eğrisinde 254 °C’ de keskin bir pik görüldü (Şekil 38).

4.6.4. Sentezlenen Poli (BBAEPD-Si) Polimerinin TG-DTA ve DSC Analizleri



Şekil 39. Poli (BBAEPD-Si)’ e ait termal analiz eğrileri.

Poli (BBAEPD-Si)’ nin ilk bozunmaya başladığı sıcaklık TG eğrisine göre 183 °C, maksimum bozunmanın gözlemlendiği sıcaklık ($T_{max.}$) 203 °C, % 20 ve %5 0’ lik kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 183 ve 197 °C’ dir. 1000 °C’ e kadar maddenin tamamen tükendiği görüldü. Poli (BBAEPD-P)’ nin DTA eğrisinde 216 °C’ de endotermik bir pik görüldü. Poli (BBAEPD-P)’ nin termal analiz eğrisi Şekil 39’ da verildi.



Şekil 40. Poli (BBAEPD-Si)’ e ait DSC eğrisi.

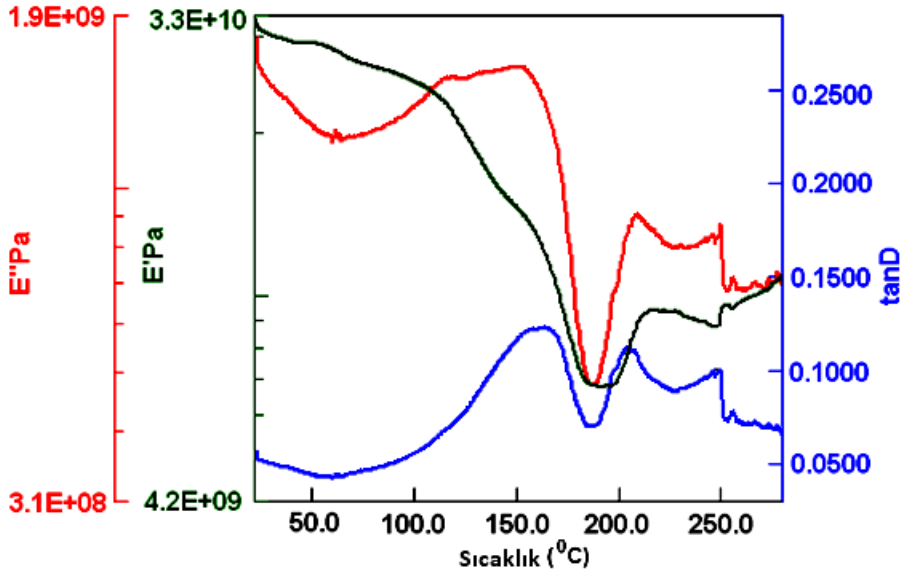
Poli (BBAEPD-Si) polimerine ait DSC eğrisinde 252 °C’ de keskin bir pik görüldü (Şekil 40).

Çizelge 11. Sentezlenen polimerlerin TGA ve DTA verileri

Bileşik	Bozunmaya başlama sıcaklığı (°C)	Maksimum bozunma sıcaklığı (°C)	%20 Bozunma Sıcaklığı (°C)	%50 Bozunma Sıcaklığı (°C)	1000°C’deki Kalıntı Miktarı (%)	DTA	
						Ekzo.	Endo.
Poli (BBAEPD-P)	202	220	197	221	2	-	231
Poli (BBAEPD-Si)	183	203	183	197	-	-	216
Poli(ENBAPD-P)	186	208	192	212	6.4	-	220

4.7. Sentezlenen Polimerlerin DMA Analizleri

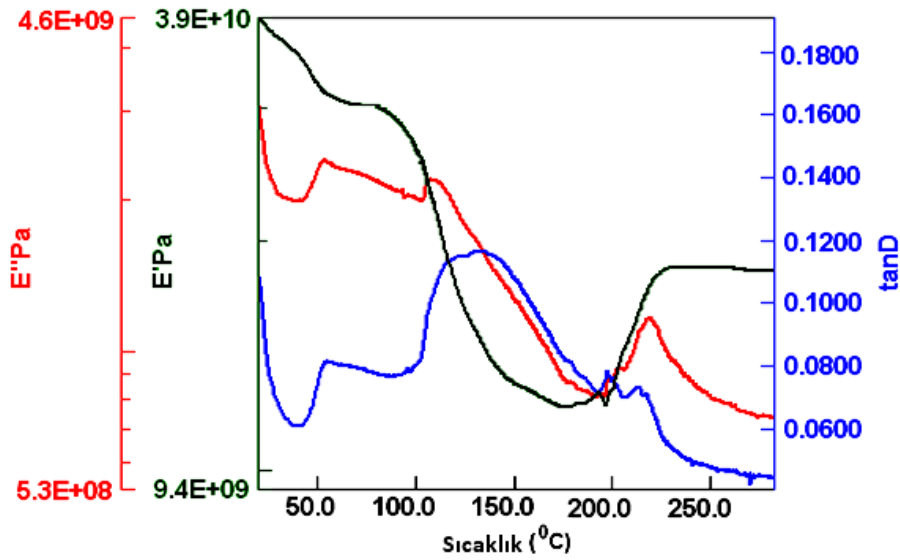
4.7.1. Sentezlenen Poli (BBAEPD-P)' nin DMA Analizi



Şekil 41. Poli (BBAEPD-P)' e ait DMA eğrileri.

Poli (BBAEPD-P)' nin DMA eğrilerine göre 153 °C' de tekli bir faz geçişine sahip olduğu görülürken yumuşama sıcaklığı 139 °C' de gözlemlendi (Şekil 41).

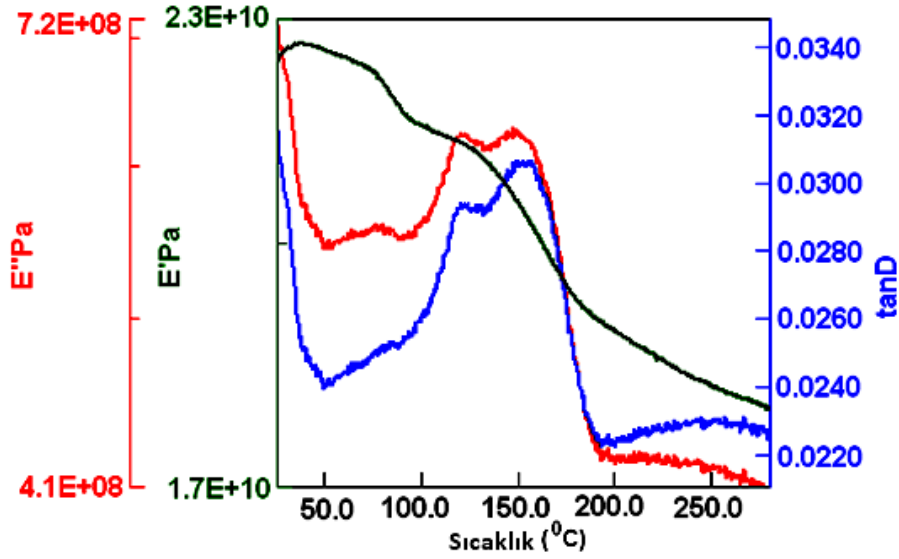
4.7.2. Sentezlenen Poli (ENBAPD-P)' nin DMA Analizi



Şekil 42. Poli (ENBAPD-P)' e ait DMA eğrileri.

DMA analiz sonuçlarından yumuşama sıcaklığı 105 °C olarak bulundu. DMA eğrisine göre 128 °C' de tek faz geçişi gözlemlendi (Şekil 42).

4.7.3. Sentezlenen Poli (BBAEPD-Si)' nin DMA Analizi



Şekil 43. Poli (BBAEPD-Si)' e ait DMA eğrileri.

DMA analiz sonuçlarından yumuşama sıcaklığı 166 °C olarak kaydedildi. DMA eğrisine göre 161 °C' de ilk değişim, 205 °C' de ikinci değişim, 230 °C' de ise üçüncü değişim gözlemlendi (Şekil 43).

4.8. Sentezlenen Bileşiklerin Fiziksel Özellikleri

Sentezlenen ENBAPD, Poli (ENBAPD-P) ve monomerleri 4-nitrobenzaldehit sarı renkli ve toz halindeyken BBAEPD, Poli (BBAEPD-P), Poli (BBAEPD-Si) ve monomerleri 4-brombenzaldehit beyaz renkli ve toz halinde yapılarıdır. Monomerler ve sentezlenen bileşiklerin renkleri birbirlerine yakındır. Sentezlenen bileşiklerin çözünürlük testleri deney tüpleri içerisine 0,05 mg alınıp üzerlerine 10 ml çözücü eklenmesiyle yapıldı. Çözünürlük test sonuçları Çizelge 12' de verildi.

Çizelge 12. Çözünürlük Test Sonuçları

MeOH: Metanol, EtOH: Etanol, CHCl₃:Kloroform, AN: Asetonitril, THF: Tetrahidrofuran,
DMSO: Dimetilsülfoksit, DMF: Dimetilformamit +: Çözünür, \perp : Kısmen Çözünür, -: Çözünmez

Bileşikler	MeOH	EtOH	CHCl ₃	AN	Aseton	Heksan	THF	DMSO	DMF
ENBAPD	+	+	-	+	+	-	+	+	+
Poli (ENBAPD-P)	+	\perp	-	+	\perp	-	+	+	+
BBAEPD	+	\perp	\perp	\perp	\perp	-	\perp	\perp	\perp
Poli (BBAEPD-P)	+	\perp	-	\perp	-	-	+	\perp	+
Poli (BBAEPD-Si)	+	+	-	+	-	-	+	-	+

4.9. Sentezlenen Bileşiklerin SEC Analizleri

UV detektör kullanılarak gerçekleştirilen SEC analizi verileri Çizelge 13' te verildi. Poli (BBAEPD-P)' nin sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla 13100 g mol⁻¹, 14240 g mol⁻¹ ve 1,08 olarak bulundu. Ayrıca Poli (BBAEPD-Si)' nin sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla 23550 g mol⁻¹, 24400 g mol⁻¹ ve 1,04 olarak bulundu. Poli (ENBAPD-P)'nin sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) ise sırasıyla 17380 g mol⁻¹, 18200 g mol⁻¹ ve 1,04 olarak bulundu.

Elde edilen maddelerin yüksek molekül ağırlıklarına sahip olmaları polimerleşmenin gerçekleştiğinin göstergesidir.

Çizelge 13. Sentezlenen bileşiklerin SEC analizi verileri

Madde	M_n	M_w	PDI
Poli (BBAEPD-P)	13100	14240	1,08
Poli (BBAEPD-Si)	23550	24400	1,03
Poli (ENBAPD-P)	17380	18200	1,04

BÖLÜM 5**SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

Bu tez çalışmasında, iki farklı aldehit ile 2-amino-2-etil-1,3-propandiol reaksiyona sokularak iki Schiff bazı sentezlendi. Elde edilen Schiff bazlarına iki farklı dihalojenür ilave edilerek HCl eliminasyonu ile üç farklı polimer sentezlendi. HCl eliminasyonu ile elde edilen polimerlerin uçlarındaki Cl grupları polimerlerin suda çöktürülmesiyle OH gruplarına dönüştürüldü.

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR yöntemleri ile aydınlatıldı. Termal kararlılıkları ise DSC, DTA-TGA-DTG ve DMA ölçümleri yardımıyla bulundu. Sentezlenen bileşiklerin spektrokimyasal ve optik özellikleri belirlendi. Molekül ağırlıkları SEC ölçümlerinden belirlendi.

Elde edilen FT-IR ve ¹H-NMR sonuçlarına göre CH=N bağının oluşumu ve OH piklerinin kaybolması Schiff bazlarının ve polimerlerinin oluştuğunun göstergesidir.

UV-vis ölçümlerine göre, polimerlerin Schiff bazlarına göre daha fazla konjugasyon içerdiğinden UV-vis spektrumlarında absorpsiyonda sağ tarafa doğru genişleme olduğu gözlemlendi.

Termal, DMA ve DSC analiz eğrilerinden elde edilen verilere göre sentezlenen polimerler arasında mekanik dayanımı en yüksek polimer Poli (BBAEPD-Si) olarak belirlendi.

Elektrokimyasal analiz sonuçlarına göre polimerlerdeki band boşluğunun (E_g) Schiff bazlarına kıyasla daha düşük olduğu görüldü.

Yapılan SEC analizlerine göre elde edilen molekül ağırlıklarının yüksek oluşu polimerleşmenin gerçekleştiğinin göstergesidir.

Sentezlenen maddelerin floresans ölçümleri yapılarak floresans özellikleri incelendi. BBAEPD Schiff bazının oldukça yüksek floresans özelliğe sahip olduğu görüldü. Dolayısıyla, bu molekül, floresans özelliğinin uygulandığı biyokimya, fotokimya, fotofizik gibi alanlarda kullanılabilir. Yüksek floresans özelliklerinden dolayı sentezlenen poliazometinler iyon sensörü olarak kullanılabilir. Ancak çözünürlüğünün az olması buna bir dezavantajdır.

Sentezlenen maddeler iletken özellik göstermediğinden yalıtkan madde olarak kullanılabilirler.

KAYNAKLAR

- Adams R., Bullock R. E., Wilson W. C., 1923. Contribution to the Structure of Benzidine. *J. Am. Chem. Soc.*, 45: 521-527.
- Ayman M. A., Shaker N. O., Abdou M. I., Abdelfatah M., 2006. Synthesis and Characterization of High Thermally Stable Poly(Schiff) Epoxy Coatings. *Progress in Organic Coatings*, 56: 91-99.
- Ashwini K. A., Jenekhe S. A., 1991. New Conjugated Polyanthrazolines Containing Thiophene Moieties in the Main Chain. *Macromolecules*. 24: 6806- 6808.
- Bertani R., Facchin, Glaria., 1989. Organometric and Coordination Chemistry on Phosphozenes Part I. Zn (II), Pd (II) and Pt (II) Complexes on Schiff Base Containing Cyclophosphozenes. *Inorganica Chimica Acta*. 165: 73- 82.
- Cano M., Oriol L., Pinol M., Serano J. L., 1999. Photopolymerization of Reactive Mesogenic Schiff Bases and Related Metallomesogens. *Chem. Mater*. 11: 94-100.
- D'alelio G. F., Crivello J. V., Schoenig R. K., Huemmer T. F., 1967. Polymeric Schiff Bases. I. The Synthesis and Evolution of Polymeric Schiff Bases Prepared by Schiff Base Exchange Reactions. *Journal of Macromolecular Science: Part A-Chemistry*. 1(7): 1161- 1249.
- Demir H. Ö., Kaya İ., Saçak M., 2006. Synthesis and Characterization of a Pyridine-Containing Schiff Base Oligomer. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 55(10): 1852-1855.
- Grigoras M., Catanescu O., Colotin G., 2001. Poly(Schiff)bases Containing 1,10-Bisnaphthyl Moieties: Synthesis and Characterization. *Macromol. Chem. Phys.*, 202 (11): 2262-2266.
- Grigoras M., Catanescu C. O., 2004. Imine Oligomers and Polymers. *J. Macromol. Sci. Part C-Polym. Rev.*, C44 (2): 1-37.
- Güneş V., 2006. Tetra Bağlı Silika Jel ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 98s.

- Hattori K., Kagawa K., Iguchi M., Matsumoto K., 1996. Molecular Composite Material Composed of Polyazomethine and Thermoplastic Polymer. *Eur. Pat. Appl.*, EP 750016, Chem. Abstr. 126: 144987.
- Hattori T., Kagawa K., 1997. Molecular Composite Material Composed of Liquid Crystal Polymer and Thermoplastic Polymer and Method for Producing the Blend. *U.S. Patent*, 5565530, Chem. Abstr. 126: 212872.
- Hiroshi I., Yasuhiro I., Kazuhiko S., 2006. Regio- and Diastereo-Controlled Synthesis of Bis(formylmethano)[60]fullerenes and Their Application to the Formation of [60]fullerene Pearl-Necklace Polyimines. *Tetrahedron Lett.* 47: 3095-3098.
- Jenekhe S. A., Osaheni J. A., 1994. Excimers and Exciplexes of Conjugated Polymers. *Science.* 265: 765- 768.
- Jenekhe A. S., Yang C., 1991. Cubic Nonlinear Optics of Polymer Thin Films. Effects of Structure and Dispersion on the Nonlinear Optical Properties of Aromatic Schiff Base Polymers. *Chemistry of Materials.* 3: 987- 989.
- Kaya İ., Yıldırım M., 2009. Soluble Semi-Conductive Chelate Polymers Containing Cr(III) in the Backbone: Synthesis, Characterization, Optical, Electrochemical, and Electrical Properties. *Polymer*, 50: 5653-5660.
- Kaya İ., Yıldırım M., 2009. Synthesis and Characterization of New Polphenols Derived Fromo-Dianisidine: The Effect of Substituent on Solubility, Thermal Stability and Electrical Conductivity, Optical and Electrochemical Properties. *European Polymer Journal*, 45:1586-1598.
- Kuhnert N., Patel C. ve Jami F., 2005. Synthesis of chiral nonracemic polyimine macrocycles from cyclocondensation reactions of biaryl and terphenyl aromatic dicarboxaldehydes and 1R,2R-diaminocyclohexane. *Tetrahedron Lett.* 46: 7575-7579.
- Marvel C. S. ve Hill W. S., 1950. Polyazines. *J. Am. Chem. Soc.*, 72: 4819-4820.
- Marvel C. S. ve Tarköy N., 1958. Heat stability studies on chelates from Schiff bases of salicylaldehyde derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, 80: 832-835.

- Marvel C. S. ve Bonsignore P. V., 1959. Heat stability studies on chelates from Schiff bases and polyazines of salicylaldehyde derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, 81: 2668-2669.
- Michael F. R., Jenekhe S. A., 1991. Site- Specific Reversible Scission of Hydrogen Bonds in Polymers. An Investigation of Polyamides and Their Lewis Acid- Base Complexes by Infrared Spectroscopy. *Macromolecules*. 24: 3142- 3146.
- Morgan P. W., Kwolek S. L., Pletcher T. C., 1987. Aromatic Azomethine Polymers and Fibers. *Macromolecules*, 20: 729-739.
- Obradors X., Yu R., Sandiumenge F., Martinez B., Vilalta N., Gomis V., Puig T., Pinol S., 1997. Directional Solidification of $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Re= Y, Nd): Microstructure and Superconducting Properties. *Supercond. Sci. Technol.* 10: 884- 890.
- Odabaşioğlu M., Turgut G., Karaer H., 1999. Preparation and Characterization of Chromophore Carrying Some Clotriphosphozenes. Phosphorus, Sulfur and Silicon. 152: 9- 25.
- Osaheni A. J., Jenekhe A. S., 1994. Efficient Blue Luminescence of a Conjugated Polymer Exciplex. *Macromolecules*. 27: 739- 742.
- Rudzinski W. E., Guthrie S. R., Cassidy P. E., 1988. Poly(Schiff base) Polymer Based on Substituted Biphenyl. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 26: 1677-1680.
- Sacarescu G., Ardeleanu R., Sacarescu L., Simionescu M., 2003. Synthesis of Polysilane-bis(salicyliden)ethylenediamine Ni(II) Complex. *Journal of Organometallic Chemistry*. 685: 202- 206.
- Saint-Andre G., Kliachyna M., Kodepelly S., Louise-Leriche L., Gillon E., Renard P., Nachon F., Baati R., Wagner A., 2011. Design, synthesis and evaluation of new α -nucleophiles for the hydrolysis of organophosphorus nerve agents: application to the reactivation of phosphorylated acetylcholinesterase. *Tetrahedron*. 67 (2011) 6352-6361.

- Siwy M., Sewk D., Kaczmarczyk B., Taroszewicz I., Nasulewicz A., Pelczynska M., Nevozhay D., Opolski A., 2006. Synthesis and In Vitro antileukemic Activity of Some New 1,3- (Oxytetraethyl cycloriphosphazene Derivatives). *J. Med Chem.*, 49: 806- 810.
- Tatsuura S., Sotoyama W., Motoyoshi K., Matsuura A., Hayano T., Yoshimura T., 1993. Polyazomethine Conjugated Polymer Film with Second-Order Nonlinear Optical Properties Fabricated Electric-Field-Assisted Chemical Vapor Deposition. *Appl. Phys. Lett.* 62, (18): 2182-2184.
- Yang C., Jenekhe A. S., 1991. Conjugated Aromatic Poly (azomethines). 1. Characterization of Structure, Electronic Spectra and Processing of Thin Films from Soluble Complexes. *Chem. Mater.* 3: 878- 887.
- Yang C., Jenekhe A. S., 1995. Conjugated Aromatic Polyimines. 2. Synthesis, Structure and Properties of New Aromatic Polyazomethines. *Macromolecules.* 28: 1180-1196.
- Wojtkowski P. W., 1987. Aromatic-Aliphatic Azomethine Ether Polymers and Fibers. *Macromolecules*, 20: 740-748.

ÇİZELGELER

		Sayfa No
Çizelge 1	Sentezlenen bileşiklerin FT-IR verileri.....	18
Çizelge 2	Sentezlenen bileşiklere ait λ_{max} , λ_{onset} , HOMO, LUMO, optik ve elektrokimyasal bant boşluğu değerleri	20
Çizelge 3	Sentezlenen bileşiklere ait λ_{max} , λ_{onset} , HOMO, LUMO, optik ve elektrokimyasal bant boşluğu değerleri.....	21
Çizelge 4	ENBAPD' nin ¹ H-NMR verileri.....	23
Çizelge 5	Poli (ENBAPD-P)' nin ¹ H-NMR verileri.....	25
Çizelge 6	BBAEPD'ün ¹ H-NMR verileri	26
Çizelge 7	Poli (BBAEPD-P)' nin ¹ H-NMR verileri.....	28
Çizelge 8	Poli (BBAEPD-Si)'nin ¹ H-NMR verileri.....	30
Çizelge 9	Sentezlenen bileşiklerin maksimum floresans şiddetinin gözlemlendiği derişimde ölçülen uyarım ve yayınım değerleri.....	40
Çizelge 10	BBAEPD ve ENBAPD'e ait TG verileri.....	42
Çizelge 11	Sentezlenen polimerlerin TGA ve DTA verileri.....	46
Çizelge 12	Çözünürlük Test Sonuçları.....	49
Çizelge 13	Sentezlenen bileşiklerin SEC analizi verileri.....	49

ŞEKİLLER

		Sayfa No
Şekil 1	Azometin bağı içeren makrosiklik yapılar	4
Şekil 2	C60 fulleren içeren poliazometin eter bileşiği	5
Şekil 3	Polimerlerin sentezi	6
Şekil 4	Polysilan - metal kompleksinin kimyasal yapısı.....	7
Şekil 5	Polifosfazenlerin halka açılma reaksiyonu.....	7
Şekil 6	Halofosfazenin fenolatlarla reaksiyonu.....	7
Şekil 7	Karbonil taşıyan fosfazenlerleaminlerin reaksiyonundan imin taşıyan fosfazen sentezi.....	8
Şekil 8	Nitro taşıyan fosfazenlerdeki nitronun amine dönüştürülmesi ve aldehitlerle reaksiyonundan imin taşıyan fosfazen sentezi	9
Şekil 9	Halofosfazenlerin hidroksi taşıyan imin bileşiklerle reaksiyonundan imin taşıyan fosfazen sentezi.....	10
Şekil 10	Schiff Bazlarının genel sentezi.....	12
Şekil 11	2-(4-bromobenzilidenamino)-2-etilpropan-1,3-diol'ün brom polimerlerinin a)Poli-2-(4-bromobenzilidenamino)-2-etilpropan-1,3-diil fenil polifosfonat b)Poli-N-(4-bromobenziliden)-3,6,9-trietil-4,8-polioksa-3,9-polisilandekan-6-amin'in sentezi.....	14
Şekil 12	Poli-2-(4-bromobenzilidenamino)-2-etilpropan-1,3-diol (Poli (ENBAPD-P))'ün polimerinin sentezi	15
Şekil 13	ENBAPD ve Poli (ENBAPD-P)'in FT-IR spektrumları	16
Şekil 14	BBAEPD, Poli (BBAEPD-Si) ve Poli (BBAEPD-P)'in FT-IR spektrumları.....	17
Şekil 15	ENBAPD ve Poli (ENBAPD-P) Polimerinin UV Spektrumları.....	19
Şekil 16	BBAEPD ve Polimerlerinin UV Spektrumları	20
Şekil 17	Sentezlenen ENBAPD ve Poli (ENBAPD-P) 'nin döngüsel voltamogramları	21
Şekil 18	Sentezlenen BBAEPD, Poli (BBAEPD-P) ve Poli (BBAEPD-Si)'nin döngüsel voltamogramları	22
Şekil 19	2-etil-2-(4-nitrobenzilidenamino)propan-1,3-diol'ün ¹ H-NMR spektrumu	23

Şekil 20	2-etil-2-(4-nitrobenzilidenamino)propan-1,3-diil fenil polifosfonat'ın ¹ H-NMR spektrumu.....	24
Şekil 21	2-(4-bromobenzilidenamino)-2-etilpropan-1,3-diol'ün ¹ H-NMR spektrumu	26
Şekil 22	Poli-2-(4-bromobenzilidenamino)-2-etilpropan-1,3-diil fenil polifosfonat'ın ¹ H-NMR spektrumu	27
Şekil 23	Poli-N-(4-bromobenziliden)-3,6,9-trietil-4,8-polioksa-3,9-polisilandekan-6-amin'in ¹ H-NMR spektrumu.....	29
Şekil 24	2-etil-2-(4-nitrobenzilidenamino)propan-1,3-diol'ün ¹³ C-NMR spektrumu	31
Şekil 25	Poli-2-etil-2-(4-nitrobenzilidenamino)propan-1,3-diil fenil polifosfonat'ın ¹³ C-NMR spektrumu	32
Şekil 26	2-(4-bromobenzilidenamino)-2-etilpropan-1,3-diol'ün ¹³ C-NMR spektrumu	33
Şekil 27	Poli-2-(4-bromobenzilidenamino)-2-etilpropan-1,3-diil fenil polifosfonat'ın ¹³ C-NMR spektrumu	34
Şekil 28	Poli-N-(4-bromobenziliden)-3,6,9-trietil-4,8-polioksa-3,9-polisilandekan-6-amin' in ¹³ C-NMR spektrumu	35
Şekil 29	Sentezlenen BBAEPD'nin floresans spektrumları	36
Şekil 30	Sentezlenen Poli (BBAEPD-P)' nin floresans spektrumları.....	37
Şekil 31	Sentezlenen Poli (BBAEPD-Si)'nin floresans spektrumu	38
Şekil 32	Sentezlenen Poli (ENBAPD-P)' nin floresans spektrumu	39
Şekil 33	BBAEPD'e ait termal analiz eğrileri	41
Şekil 34	ENBAPD'e ait termal analiz eğrileri	42
Şekil 35	Poli (BBAEPD-P)'e ait termal analiz eğrileri	43
Şekil 36	Poli (BBAEPD-P)'e ait DSC eğrisi	43
Şekil 37	Poli (BBAEPD-P)'e ait DMA eğrileri	44
Şekil 38	Poli (ENBAPD-P)'e ait termal analiz eğrileri	45
Şekil 39	Poli (ENBAPD-P)'e ait DSC eğrisi	45
Şekil 40	Poli (ENBAPD-P)' e ait DMA eğrileri	46
Şekil 41	Poli (BBAEPD-Si)' e ait termal analiz eğrileri	47
Şekil 42	Poli (BBAEPD-Si)' e ait DSC eğrisi	47
Şekil 43	Poli (BBAEPD-Si)' e ait DMA eğrileri.....	48

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Kevser TEMİZKAN
Doğum Tarihi ve Yeri : 01.01.1987 / YENİCE
Yabancı Dili : İngilizce
Telefon : 0 544 587 61 50
e-mail : kevser460@hotmail.com

Eğitim

Lisans Eğitimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi KİMYA Bölümü / 2006-2009
Yüksek Lisans : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı / 2009-...